



Grupo de Sensores. Universidad de Valladolid. España

# "Materiales moleculares. Aplicaciones en narices y lenguas electrónicas"

María Luz Rodríguez Méndez

Dpto. Química Inorgánica.

Escuela de Ingenierías Industriales

Universidad de Valladolid

XIII Jornada de Materiales Moleculares

Universidad Carlos III de Madrid



# Índice

---

- 1. Introducción
  - Concepto de sensor
  - Selectividad
  - Redes de sensores: narices y lenguas electrónicas
- 2. Tipos de sensores químicos y el papel de los materiales moleculares
  - 2.1. Sensores resistivos
    - Óxidos inorgánicos
    - Materiales moleculares
  - 2.2. Sensores másicos ó gravimétricos
  - 2.3. Sensores ópticos
  - 2.4. Sensores electroquímicos
    - Potenciométricos
    - Amperométricos
    - Voltamperométricos



# Sensores

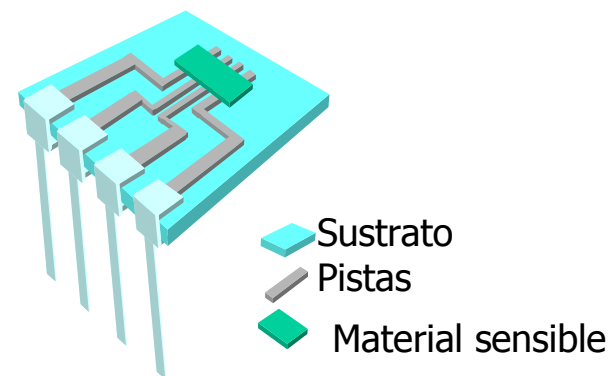
---

- Dispositivos capaces de analizar alguna característica de un medio en tiempo real
  - Medioambiente, calidad, trazabilidad, etc.
  - Desarrollo de sistemas de teledetección, teledirección o telecontrol
- Clasificación
  - **Sensores físicos:** sensibles a estímulos físicos: T, P, campo magnético y fuerza
  - **Sensores químicos:** responden a ciertos analitos a través de una reacción química

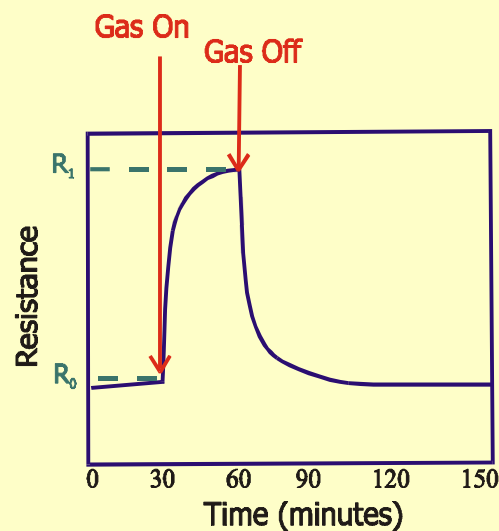


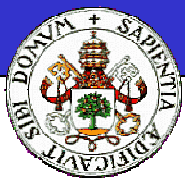
# Sensores químicos

- Sustrato recubierto de material sensible
- Reacción química con el analito (gas o líquido)
- Produce una señal medible (p.ej. cambio en la resistencia)



- Características
  - Rápidos
  - Reversibles
  - Estables
  - Bajos límites de detección





# Sensores químicos

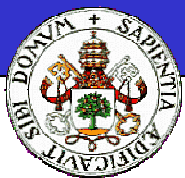
Formados por 2 componentes

Material sensible

- Reacción química produce una señal
  - Cambio en el número de portadores de carga
  - Transferencia de electrones
  - Cambios espectrales, emisión de fluorescencia
  - Variación de masa debida a absorción
  - Cambios en las propiedades magnéticas
  - Producción de calor, etc

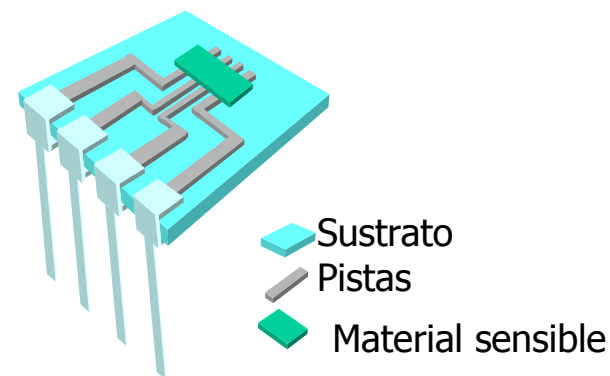
Transductor

- Mide la señal y la traduce en una medida relacionada con el nivel de analito:
  - Sensores resistivos
  - Sensores electroquímicos
  - Sensores ópticos
  - Sensores másicos
  - Sensores magnéticos
  - Sensores calorimétricos, etc

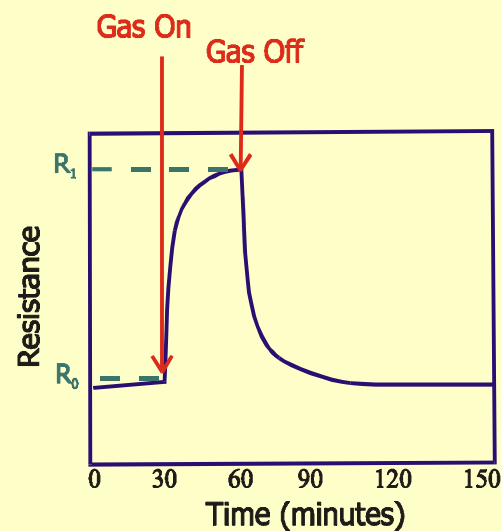


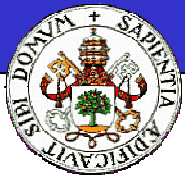
# Sensores químicos

- Sustrato recubierto de material sensible
- Reacción química con el analito (gas o líquido)
- Produce una señal medible (p.ej. cambio en la resistencia)



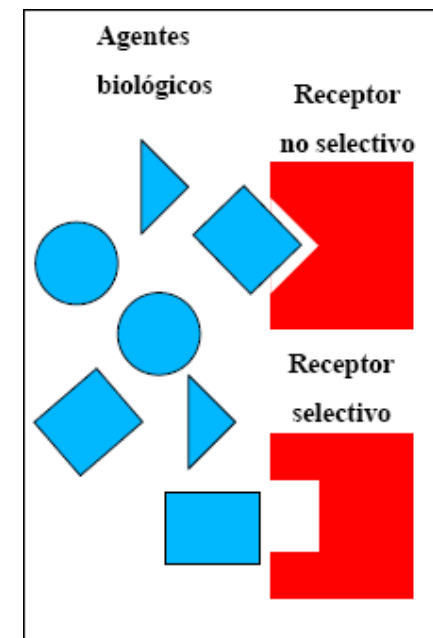
- Características
  - Rápidos
  - Reversibles
  - Estables
  - Bajos límites de detección

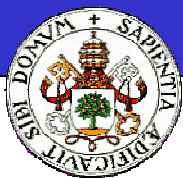




# Selectividad

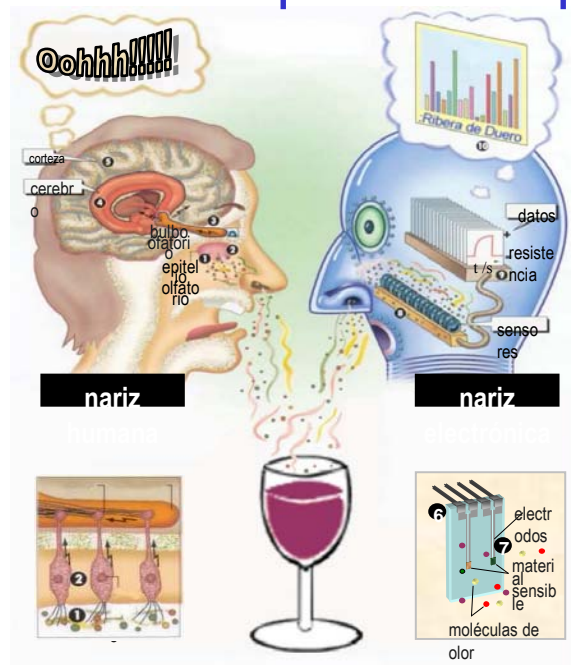
- Es la habilidad de un sensor para medir un solo parámetro. En el caso de un sensor químico, una sola especie química
  - Sensores químicos suelen ser inespecíficos. Selectividad cruzada
    - Redes de sensores
    - Biosensores





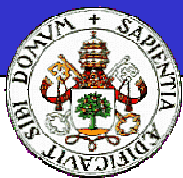
# Concepto de nariz y lengua electrónica

- “Instrumento compuesto por un conjunto de sensores químicos con especificidad parcial y un apropiado sistema de reconocimiento de patrones, capaz de reconocer olores o sabores simples o complejos”.



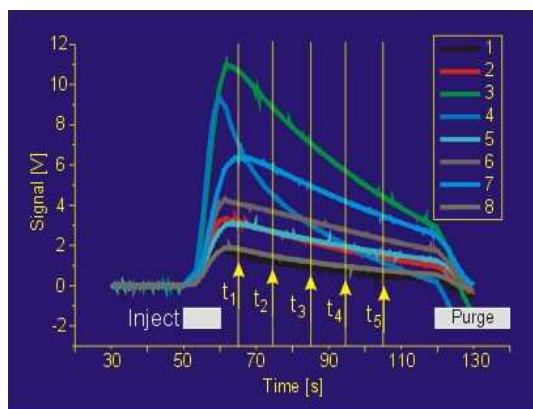
Red de sensores + software





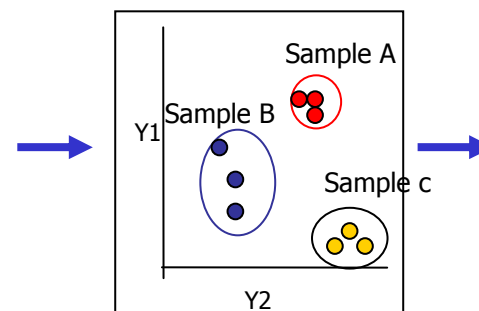
# Redes de sensores+ software de reconocimiento de patrones

- 16-32 elementos sensibles con diferente sensibilidad que respondan a un amplio margen de moléculas simples
  - Sensibilidades cruzadas
  - Buscar los más adecuados para cada aplicación



Red de sensores

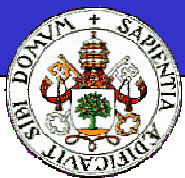
Preprocesado  
de la señal.  
Normalización



Discriminación

Anal. Componentes  
Principales (PCA)

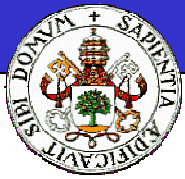
Clasificación  
PLS-DA  
SIMCA



# Aplicaciones de las narices electrónicas

- Aplicaciones similares a las del olfato humano
  - Determinación de la calidad y/o frescura de alimentos
  - Perfumes





# Aplicaciones de las narices electrónicas

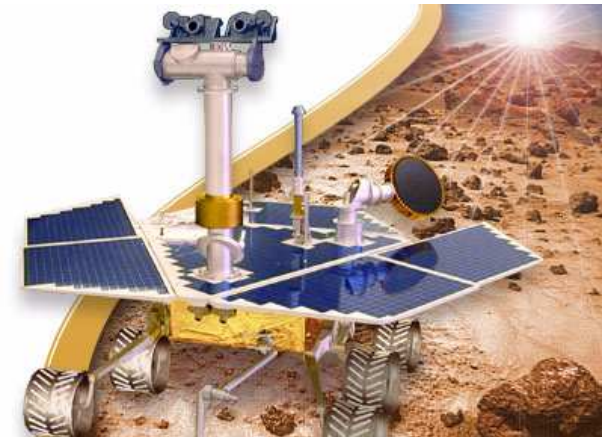
- Aplicaciones en las que no es posible usar la nariz humana
  - Análisis rutinarios frecuentes
  - Análisis "on line"
  - Peligro
    - Detección de vertidos químicos
    - Crecimientos bacterianos
    - Gases contaminantes
    - Drogas
  - Olores pestilentes  
(granjas de cerdos, vertederos)





## Aplicaciones de las narices electrónicas

- Aplicaciones en las que no es posible usar la nariz humana
  - Condiciones extremas (Temperatura/presión)
  - Localización difícilmente accesible
    - Interior de tanques de gasolina o productos químicos
    - Interior de tuberías
    - Alcantarillados
    - Otros planetas
    - (Programa de la NASA)

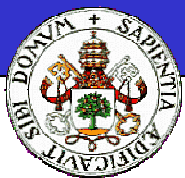




# Índice

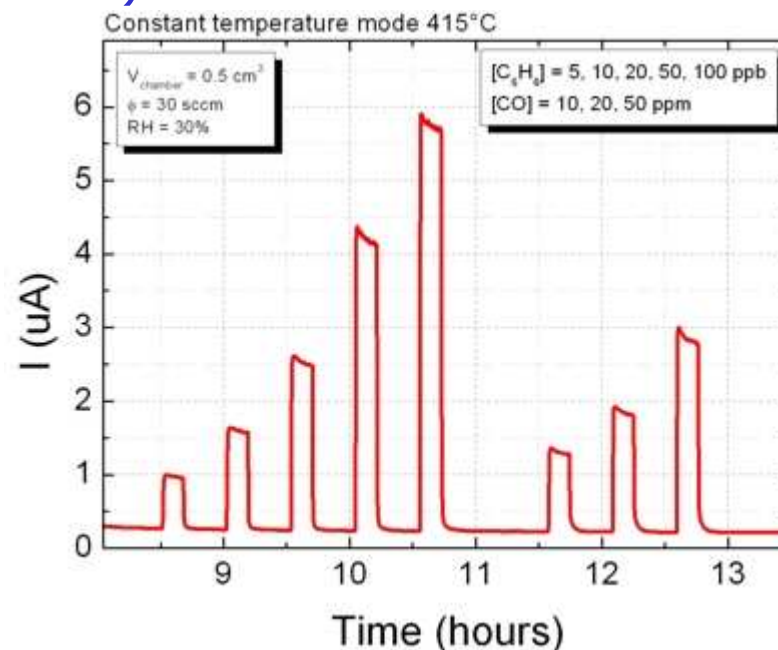
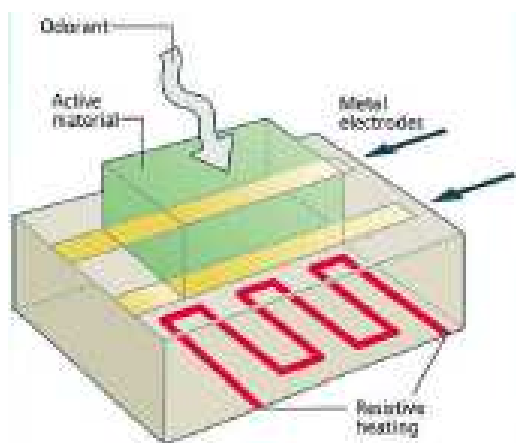
---

- 1. Introducción
  - Sensores físicos y químicos
  - Selectividad
  - Redes de sensores: narices y lenguas electrónicas
- 2. Tipos de sensores químicos
  - 2.1. Sensores resistivos
    - Óxidos inorgánicos
    - Materiales orgánicos
  - 2.2. Sensores másicos ó gravimétricos
  - 2.3. Sensores ópticos
  - 2.4. Sensores electroquímicos
    - Potenciométricos
    - Amperométricos
    - Voltamperométricos



# Sensores resistivos: MOX

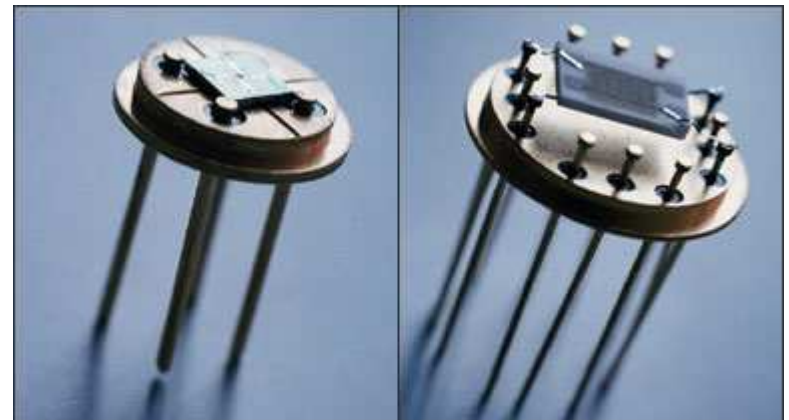
- **MOX:** Óxidos metálicos semiconductores dopados (tipo n o tipo p) con aditivos catalíticos
  - Existe una gran variedad de materiales y agentes dopantes ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , etc.) + dopante ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ , etc.)
  - Sistema de calentamiento ( $200\text{--}350^\circ\text{C}$ )



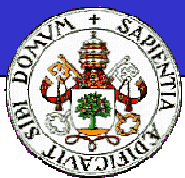


## Ventajas e inconvenientes sensores MOX

- Comerciales
- Trabajan a temperaturas del orden de 300-500°C
- Sensibilidad ppm
- Baja especificidad

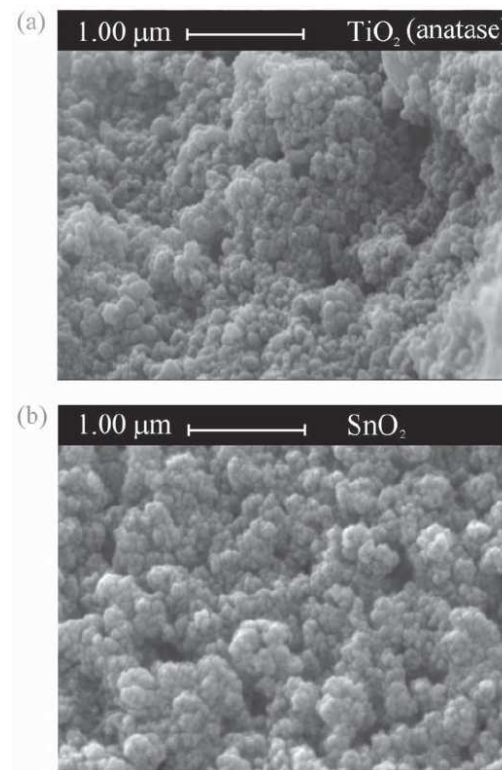




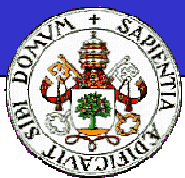


# Estructura de la película sensible

- Se preparan por evaporación (UHVE), termocompresión o por screen printing
- Estructura microcristalina (capas mas finas)
- Disminuyendo el tamaño de grano se aumenta la sensibilidad de los sensores.
- Problema: el proceso de annealing necesario para estabilizar la capa sensible, causa coalescencia de los granos
  - Interés en reducir las dimensiones de los granos y aumentar la superficie expuesta a los gases.

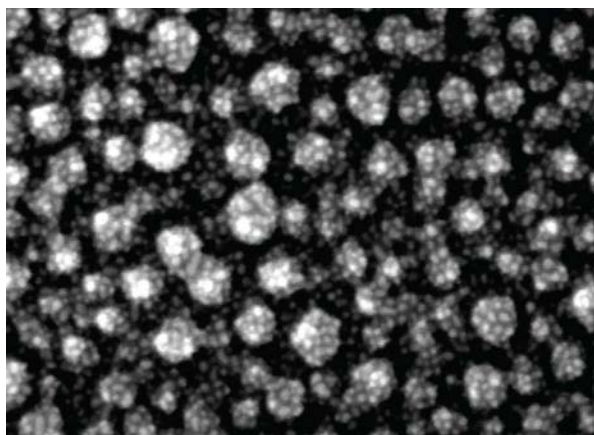






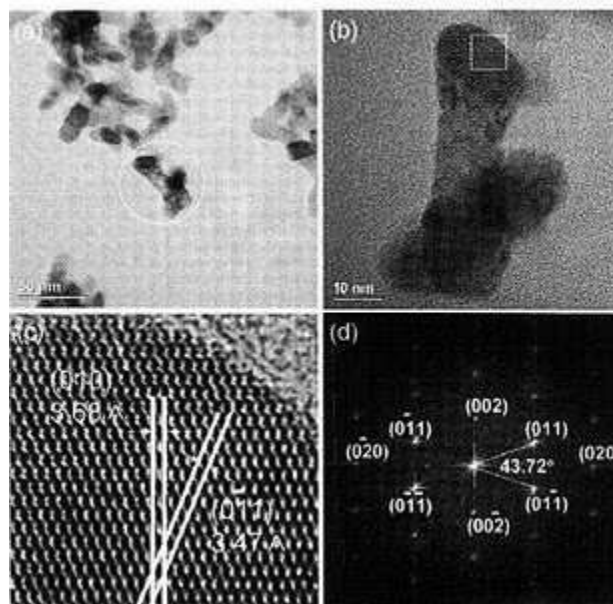
# Películas sensibles nanoestructuradas

- La síntesis de nanoestructuras (variedad de técnicas x ej. electrospinning o sol-gel) ha permitido obtener estructuras MOX (nanogranos, nanocintas, o nanohilos, son los más comunes) poseen relaciones superficie/volumen enormes aumentando extraordinariamente su sensibilidad



SEM micrograph of a  $\text{SnO}_2$  film with Au catalyst nanoclusters.

FIG. 7



sensor device using a  $\text{TiO}_2$  metal oxide nanofiber fabricated by electrospinning, thermocompression, and thermal treatment on a sensor electrode formed on an alumina substrate



# Redes de sensores nanoestructurados

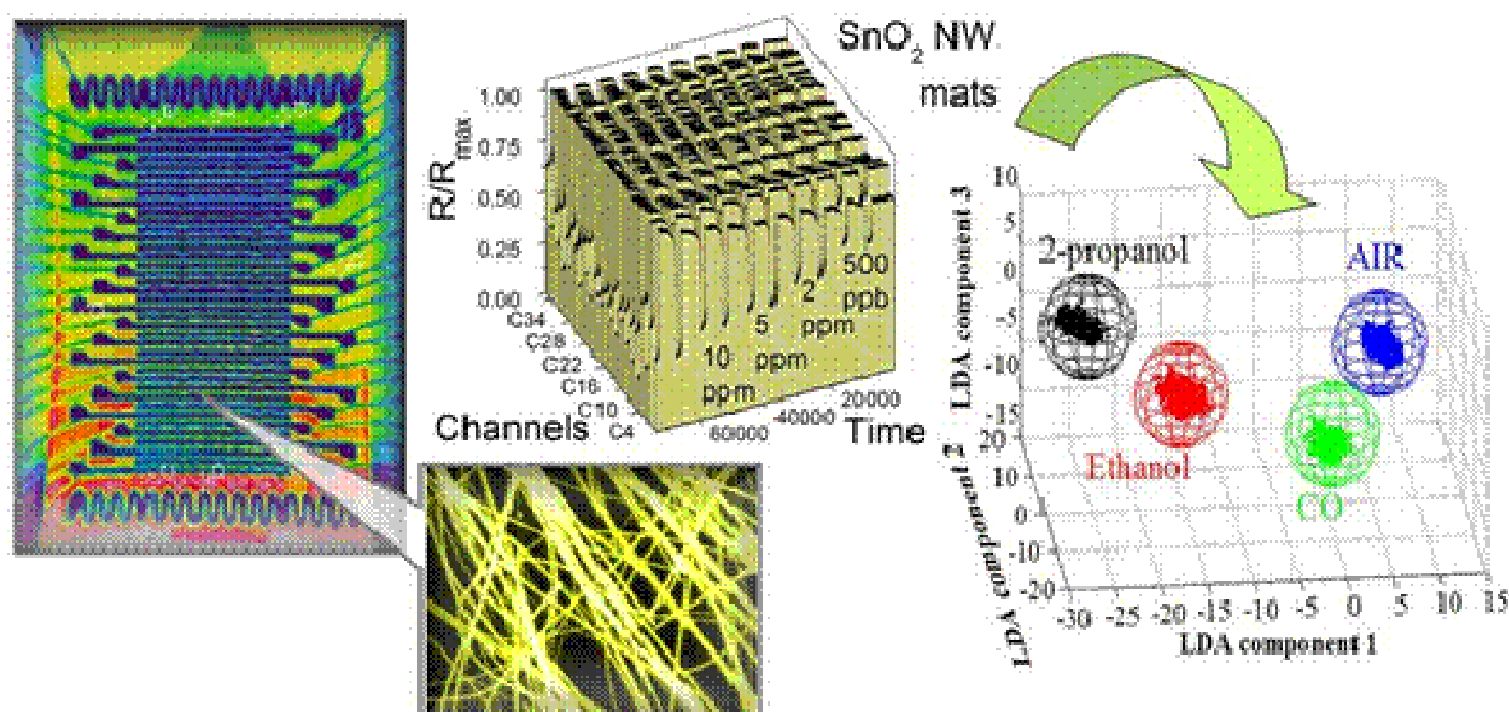


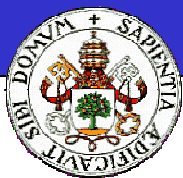
Figure 3. KAMINA electronic nose system equipped with sensing elements made of metal oxide percolating network. The resistance change data from the array of the nanowire based sensing elements is analyzed using LDA to recognize the analyte gas in air (Adapted from V. Sysoev et al. *Nano Letters* 2007)



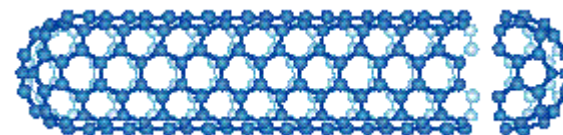
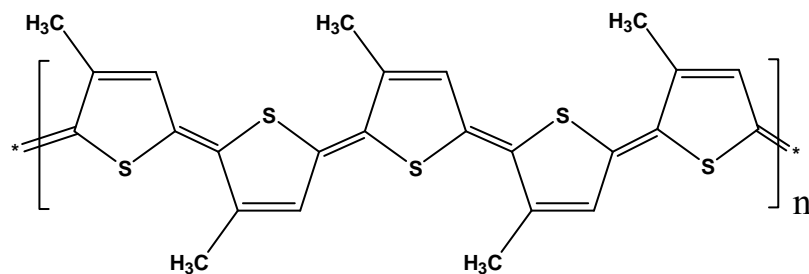
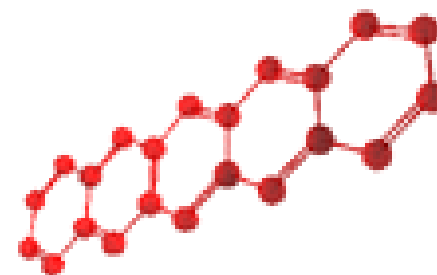
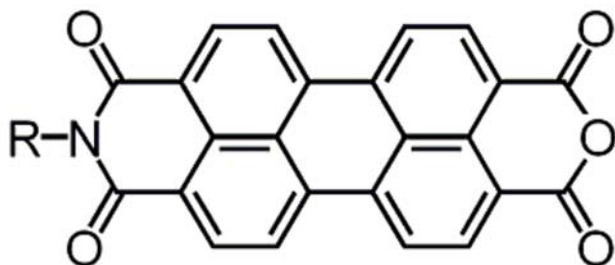
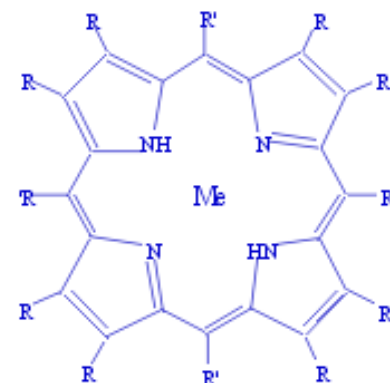
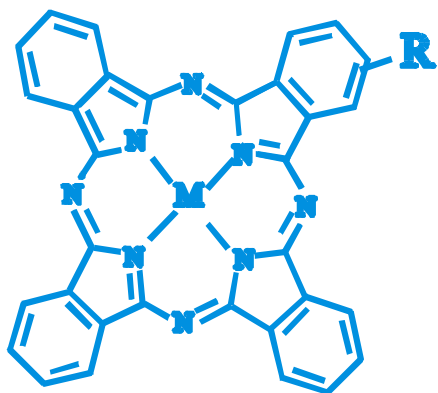
# Índice

---

- 1. Introducción
  - Sensores físicos y químicos
  - Selectividad
  - Redes de sensores: Narices y lenguas electrónicas
- 2. Tipos de sensores químicos
  - 2.1. Sensores resistivos
    - Óxidos inorgánicos
    - Materiales orgánicos
  - 2.2. Sensores másicos ó gravimétricos
  - 2.3. Sensores ópticos
  - 2.4. Sensores electroquímicos
    - Potenciométricos
    - Amperométricos
    - Voltamperométricos



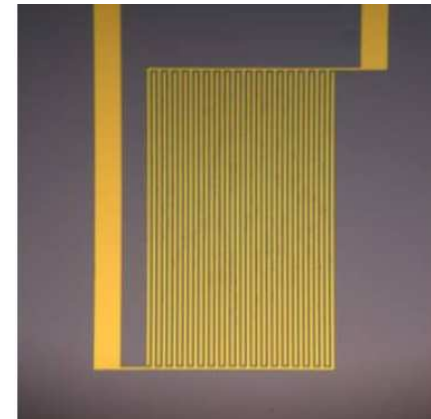
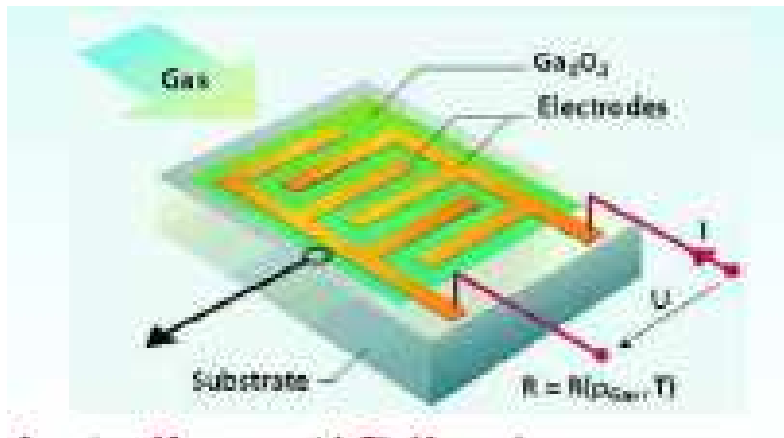
# Sensores resistivos basados en materiales orgánicos: Vesatilidad





# Sensores resistivos basados en materiales orgánicos

- Normalmente resistencias mayores que MOX
- Material se deposita sobre electrodos interdigitados
  - Au sobre Si o Alumina
    - Permite miniaturización: Espaciados < 10 micras
  - ITO sobre vidrio
    - Espaciados típicos de 50 micras
- Trabajan a T ambiente (no necesitan calentamiento)



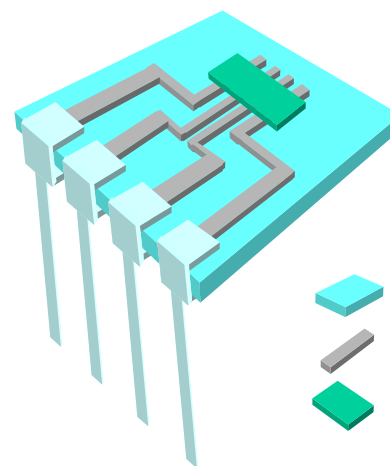
Electrodos interdigitados de Au sobre Si






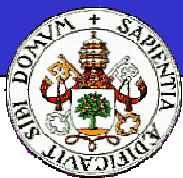
# Técnicas de deposición de materiales orgánicos

## ■ Variedad de técnicas de preparación:

- Propiedades sensibles dependen de la estructura: técnica de preparación
- Grado de control
  - Bajo grado de control
    - Drop casting
    - Dip coating , etc.
  - control a nivel de microestructura
    - Ink Jet
    - Spin coating
    - Screen printing
    - Sol-gel
    - Electropodeposición
  - Control a nivel de nm
    - Self Assembling
    - Layer by Layer
    - Técnica de Langmuir-Blodgett

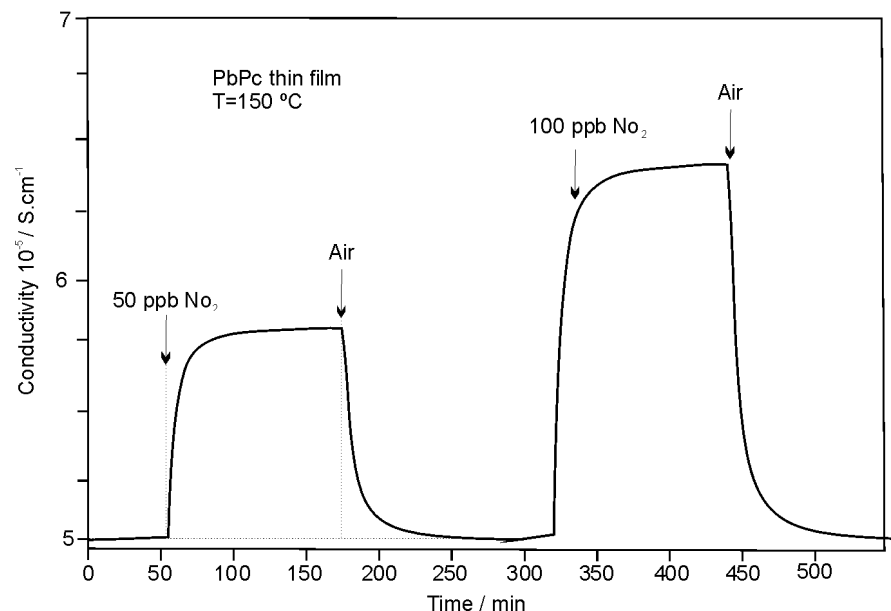
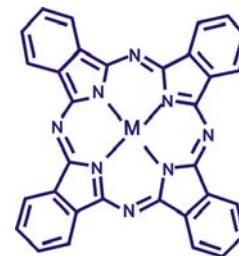


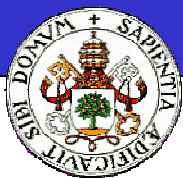
 Sustrato  
 Pistas  
 Material sensible



# Sensores resistivos basados en películas LB de ftalocianinas

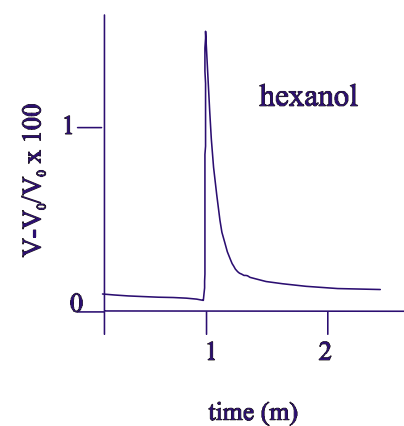
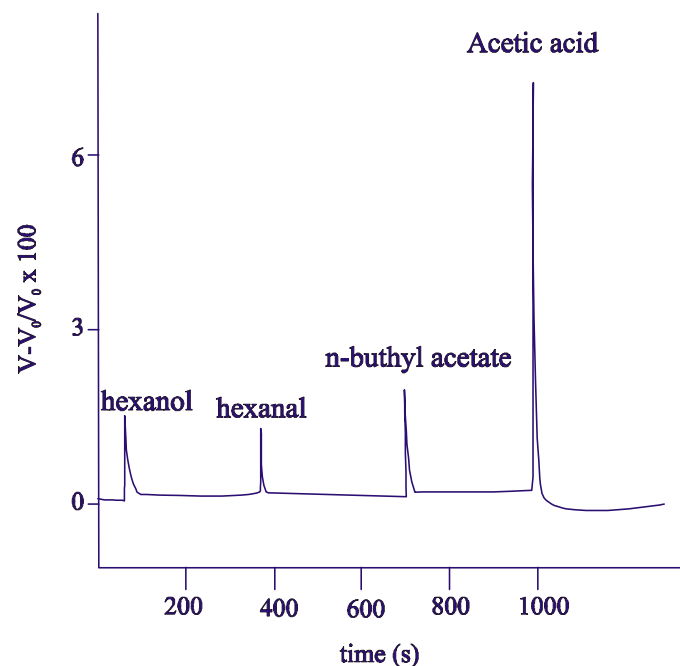
- Cambian su conductividad al exponerse a gases oxidantes o reductores
  - NO<sub>x</sub>: aumenta la conductividad
  - NH<sub>3</sub>: disminuye la conductividad
- Temperatura ambiente
  - Ventaja vs. MOS
- Detección a nivel de ppb
- Respuesta proporcional a la concentración





## Comportamiento de sensores basados en LB de ftalocianinas

### Respuesta de un sensor de $\text{PrPc}_2$ frente a VOCs

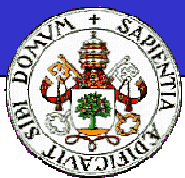


- Respuesta rápida
- Reversible
- Reproducible
- Cierta grado de selectividad

VOC	hexanol	hexanal	n-buthyl acetate	Acetic acid
K	1.6 %	1.4 %	2 %	7.1 %

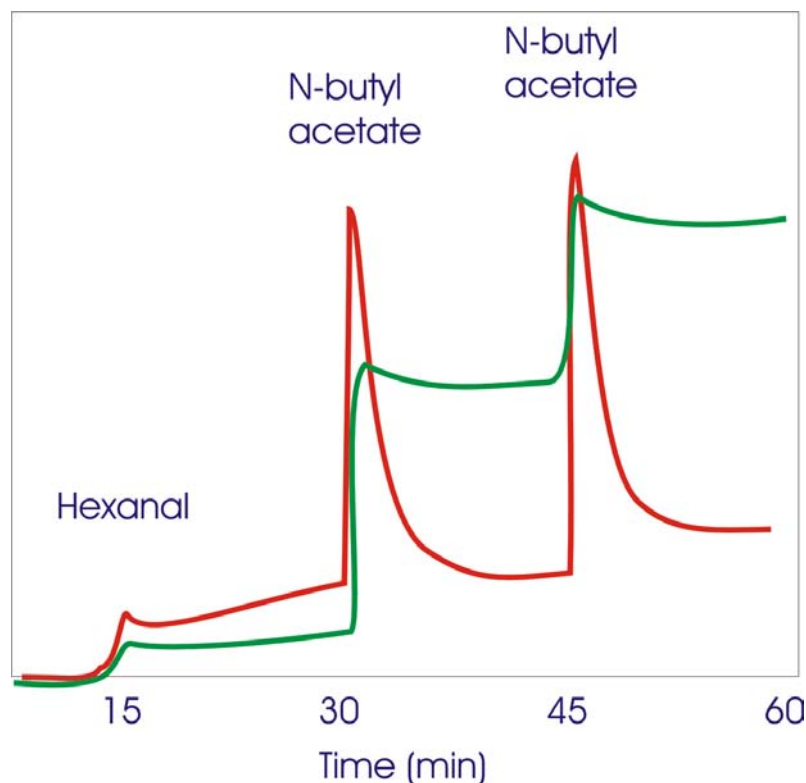
CV= 7%

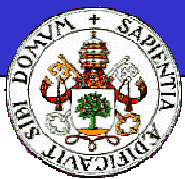




## Efecto de la estructura del film

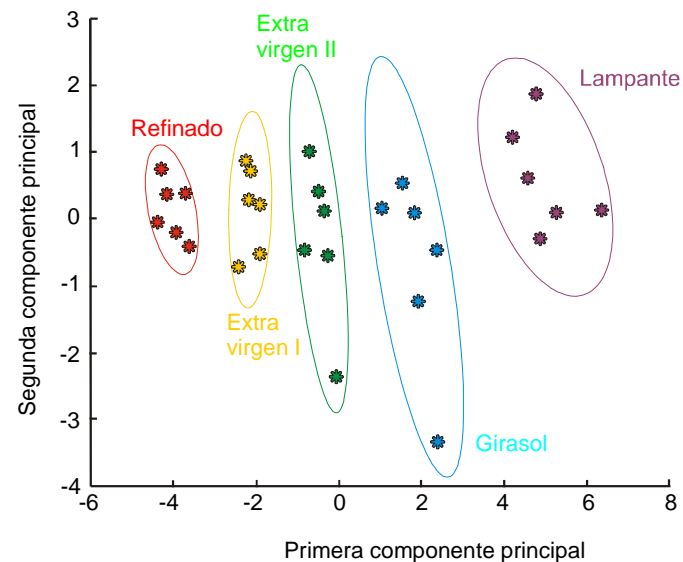
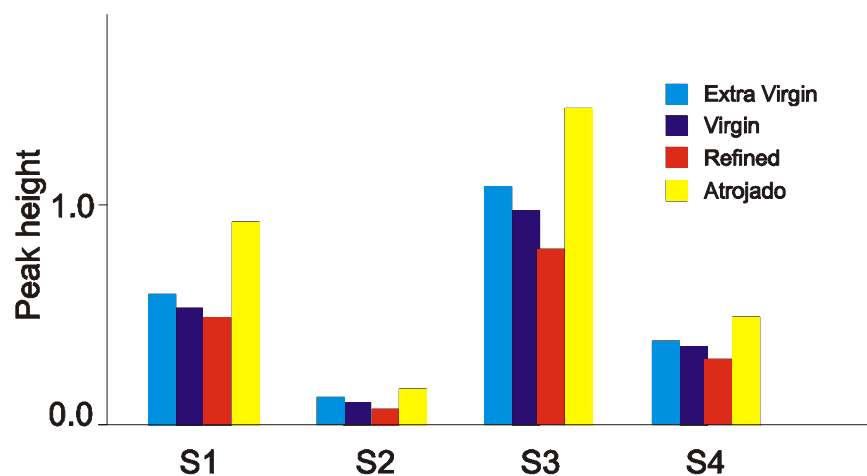
Las respuestas de las películas nanoestructuradas (Langmuir-Blodgett) son más rápidas y reproducibles, aunque menos intensas que las películas microcristalinas (UHV)





## Respuesta de una red de sensores de LB de bis-ftalocianinas frente a aceites de oliva

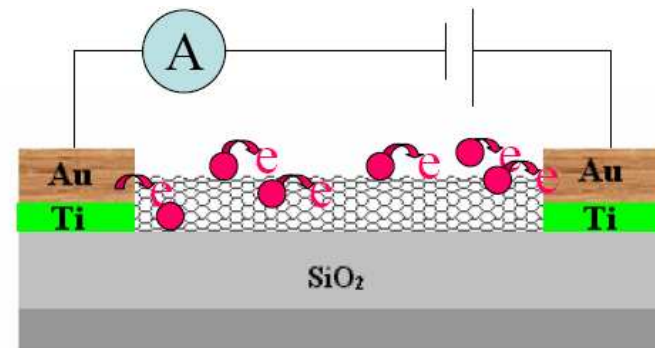
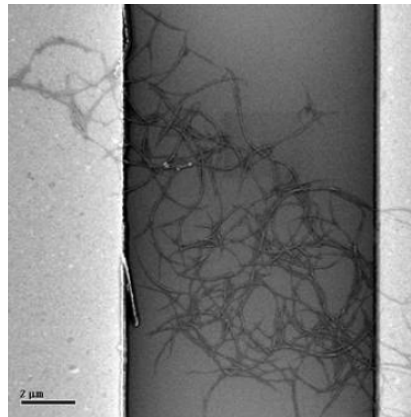
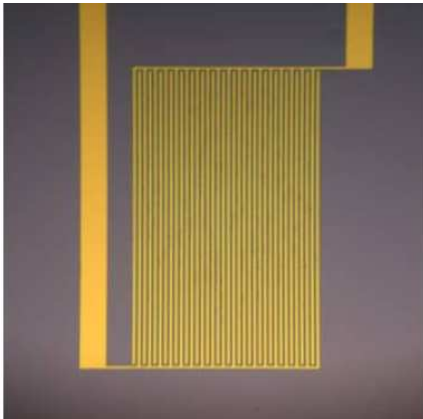
- Buena capacidad de discriminación frente a aceites de oliva de diferentes calidades





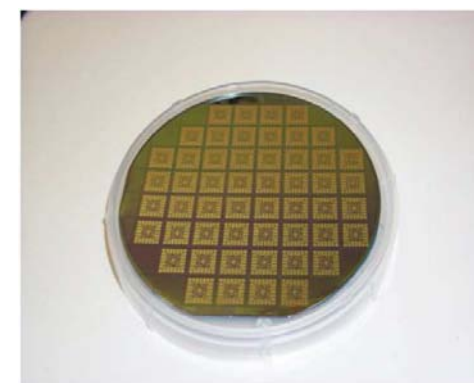
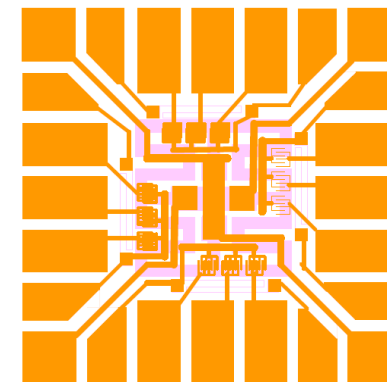
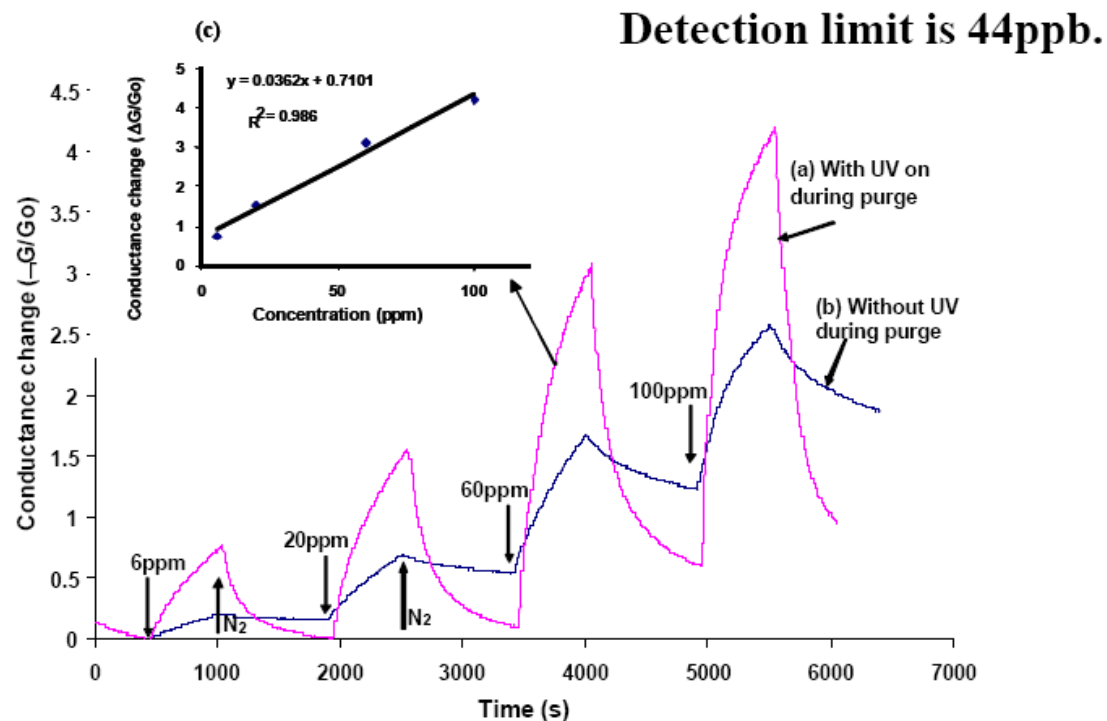
# Sensores miniaturizados basados en nanotubos de carbono

- Fabricación de sensores:
  - Dispersiones de SWCNT en DMF/H<sub>2</sub>O
  - Cast film sobre electrodos interdigitados

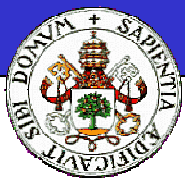




# Detección de NOx mediante SWCNT



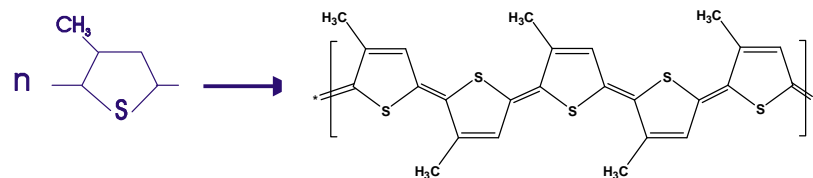
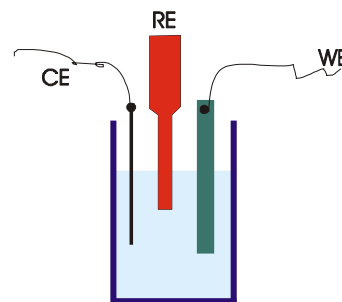
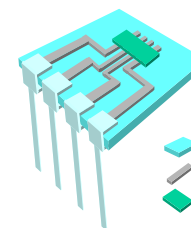
- Minuaturización
- 12 elementos sensibles en un chip (1cm x 1cm) con calefactores.
- 52 chips en una oblea de 4"
- NASA



## Polímeros conductores: Electropolimerización

- Buena reproducibilidad
- Control de la estructura y el espesor
- Versatilidad
  - Diferentes monómeros
  - Dopado con diferentes contraiones
  - Estados finales de oxidación

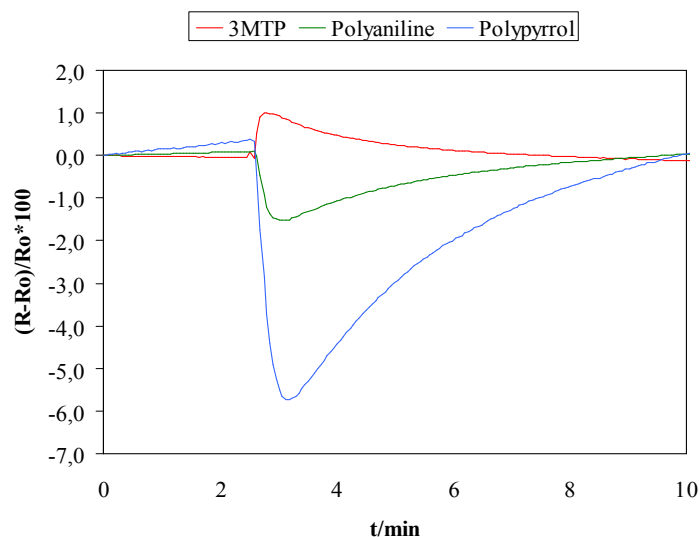
Electrodo de trabajo (WE)



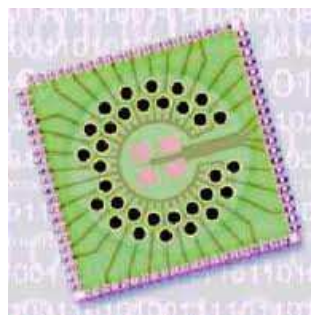
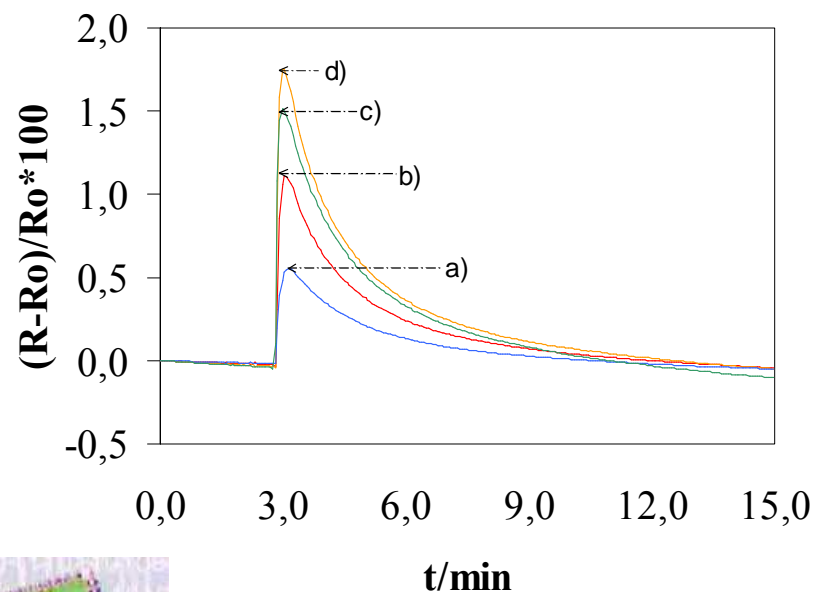


# Polímeros conductores mediante electropolimerización

- Sensores preparados a partir de tres monómeros distintos, muestran diferente sensibilidad frente a hexanal



- Respuesta de sensores de poli-3-metil-tiofeno generados con diferentes electrolitos frente a hexanal

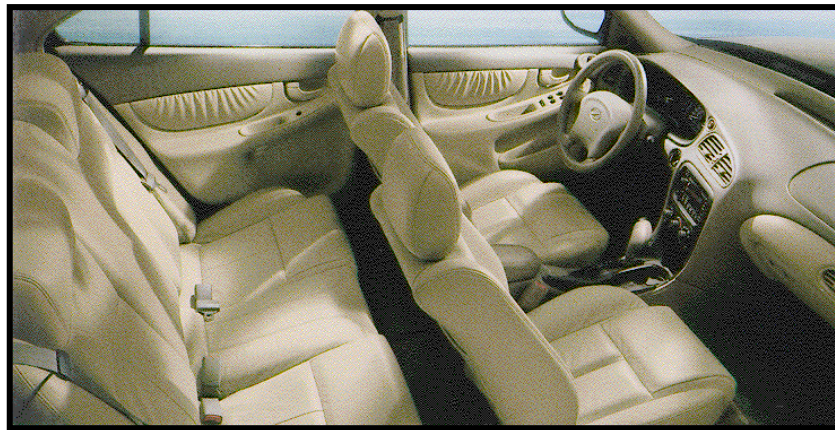




# Calidad del aire en el interior de vehículos

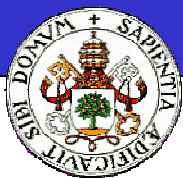
---

- Piezas de plástico (resinas, moquetas, pinturas, etc.)
  - Generan Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs)



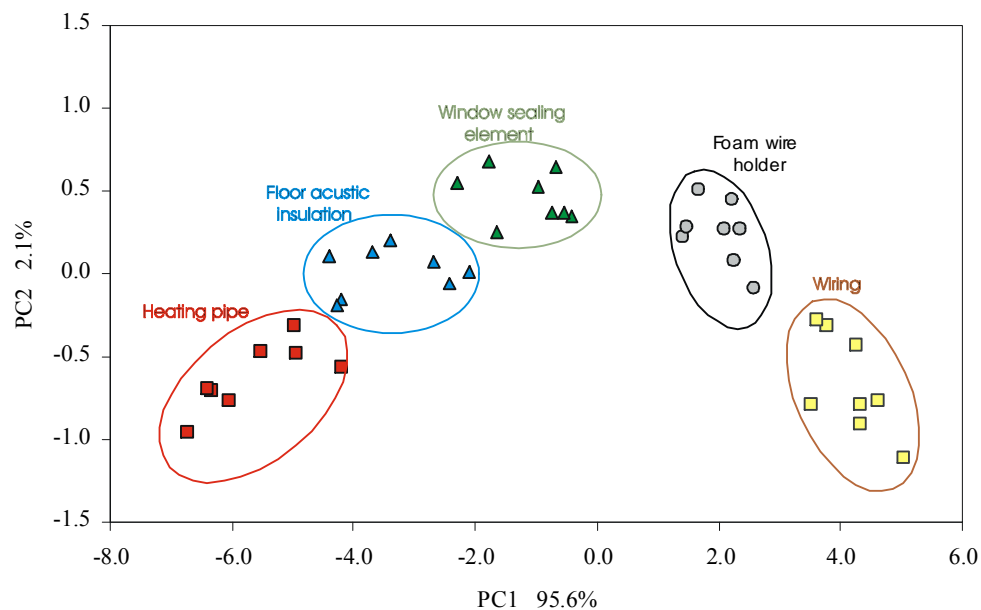
- Objetivo: disminuir niveles VOCs

*Colaboración: Renault. Valladolid*



# Análisis de piezas del Renault Clio

- 5 piezas plásticas de diversos orígenes
- Red: 7 sensores poliméricos



- Piezas poliuretano aparecen agrupadas. Similar emission de VOCs

## Dendrograma de Ward

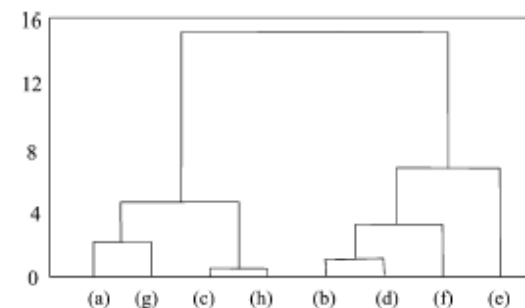
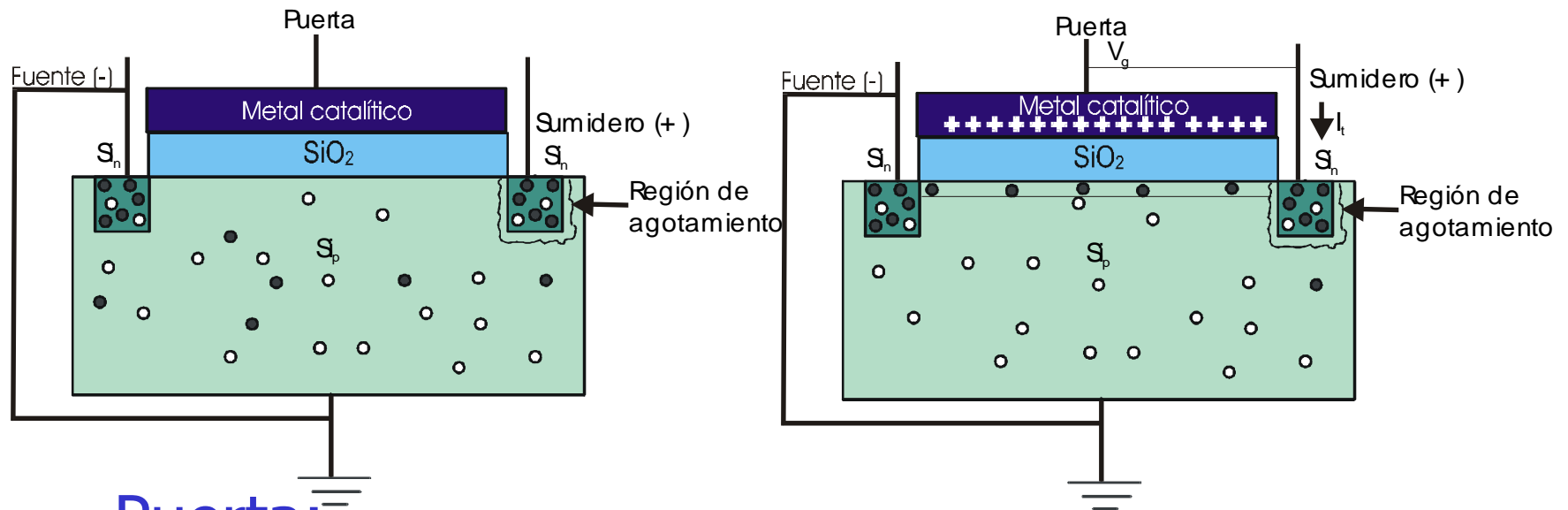


Fig. 5. Dendrogram obtained with Ward's method (distance metric Euclidian) of the responses of the 12 sensors towards the headspace of the parts of the car: (a) floor acoustic insulation (PU); (b) floor acoustic insulation (EPDM); (c) roof lining; (d) rear boot lining; (e) heating pipe; (f) window sealing element; (g) foam wires holder; (h) wiring.





## Sensores de efecto campo (MOSFET)



- Puerta:
  - metal catalítico
  - Materiales orgánicos tipo polímeros conductores o ftalocianinas (dificultad de deposición con reproducibilidad: inkjet, drop casting)



# Índice

---

- 1. Introducción
  - Sensores físicos y químicos
  - Selectividad
  - Preparación de sensores
- 2. Tipos de sensores químicos
  - 2.1. Sensores resistivos
    - Óxidos inorgánicos
    - Materiales orgánicos
  - 2.2. Sensores másicos ó gravimétricos
  - 2.3. Sensores ópticos
  - 2.4. Sensores electroquímicos
    - Potenciométricos
    - Amperométricos
    - Voltamperométricos



## Sensores Músicos: Microbalanzas de cuarzo (QCM)

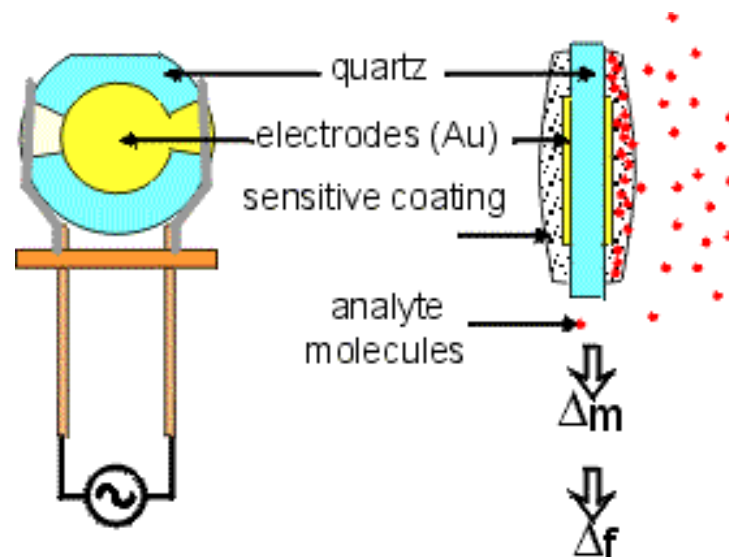
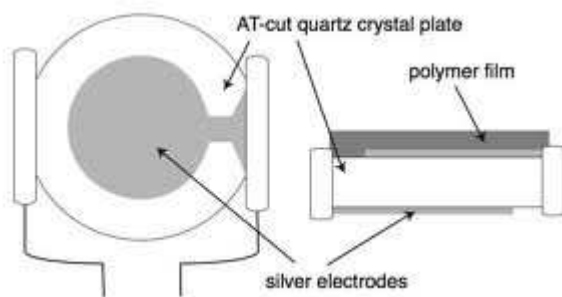
$$\Delta f = -2.3 \cdot 10^6 F^2 (\Delta m / A)$$

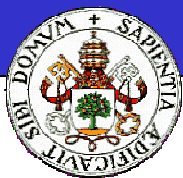
$\Delta f$  = variación de frecuencia

$F$  = frecuencia de oscilación del cristal de cuarzo

$\Delta m$  = variación de masa

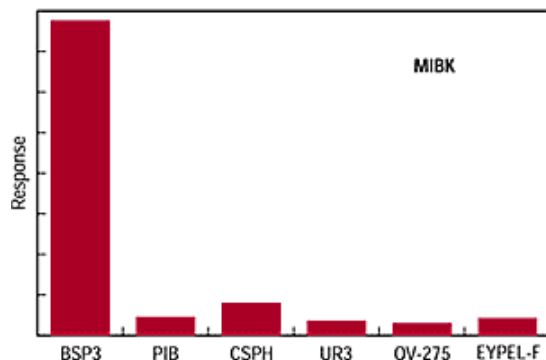
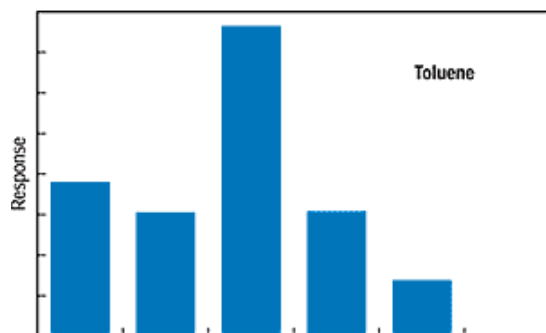
$A$  = area de sensor cubierta por el material





# Sensores basados en QCM

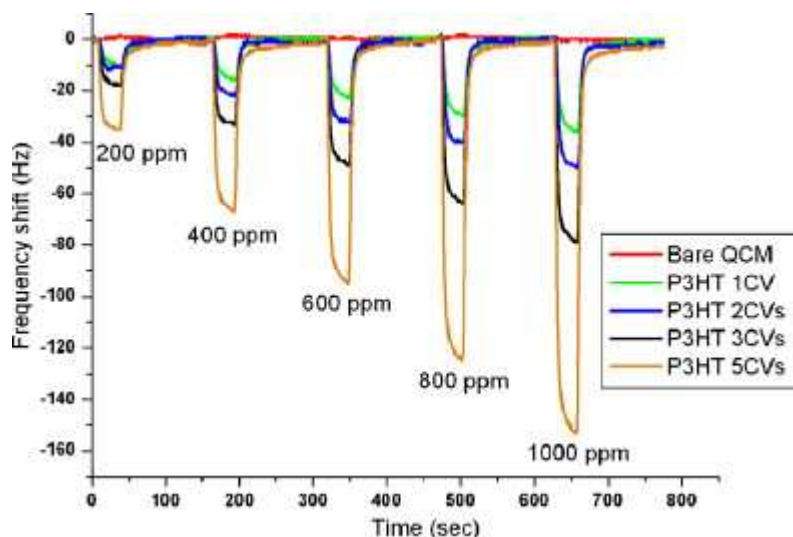
- Materiales adsorbentes
  - Silicagel, gelatinas
  - Polímeros (poliacrilato, carbowax, etc.)
    - Adsorción reversible de volátiles
    - Variedad de polímeros (arrays)
    - Depositados por casting, o electropolimerizado
    - Control de estructura x ej, por métodos de photopattern o template.



Respuesta de un array de sensores oliméricos frente a tolueno y metilisobutil cetona (MIBK)..

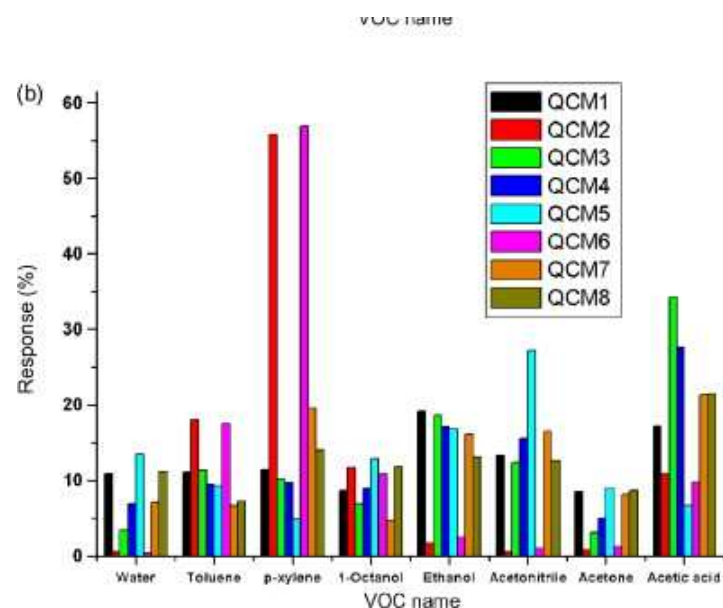


# Sensores QCM basados en polímeros conductores



- Respuesta de sensores QCM derivados de politiofeno (electropolimerización frente a 200–1000 ppm tolueno.

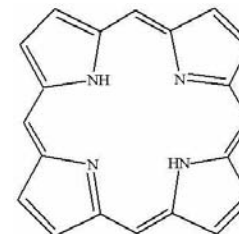
Respuesta de una red de sensores frente VOCs: ácido acético, tolueno, acetona, xileno, etanol, 1-octanol, y agua a 5000 ppm.



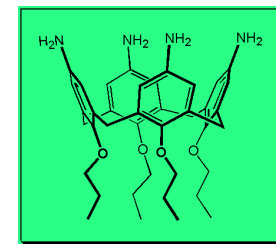


## Otros Materiales para balanza de cuarzo

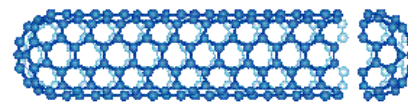
- Porphirinas y ftalocianinas:
  - Coordinación de ligandos en el metal central



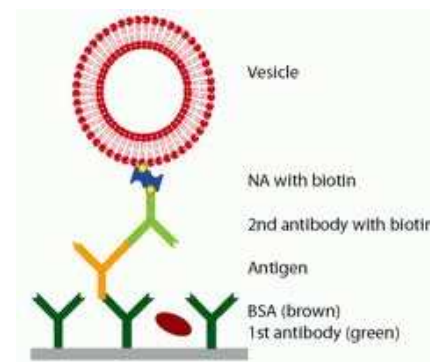
- Calixarenos:
  - Iones pueden alojarse en la cavidad

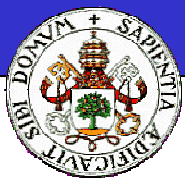


- Nanotubos:
  - Alta capacidad de adsorción



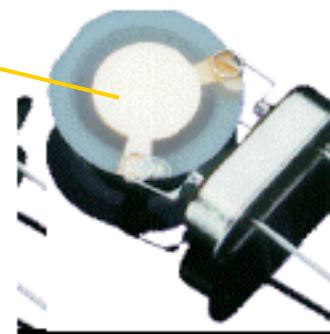
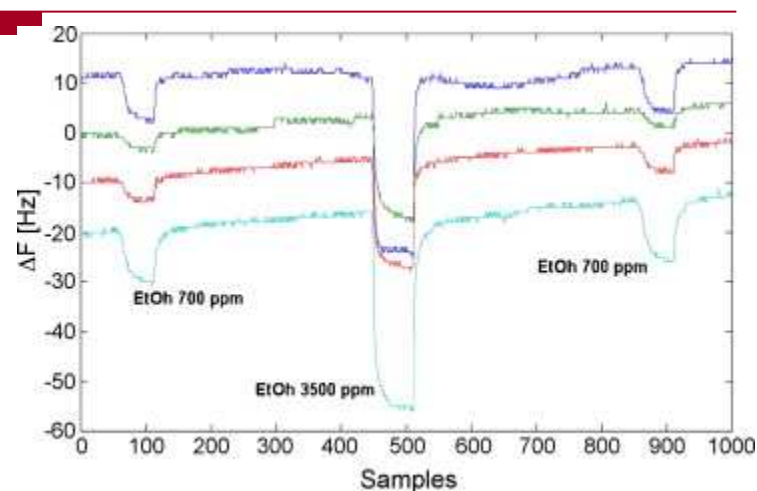
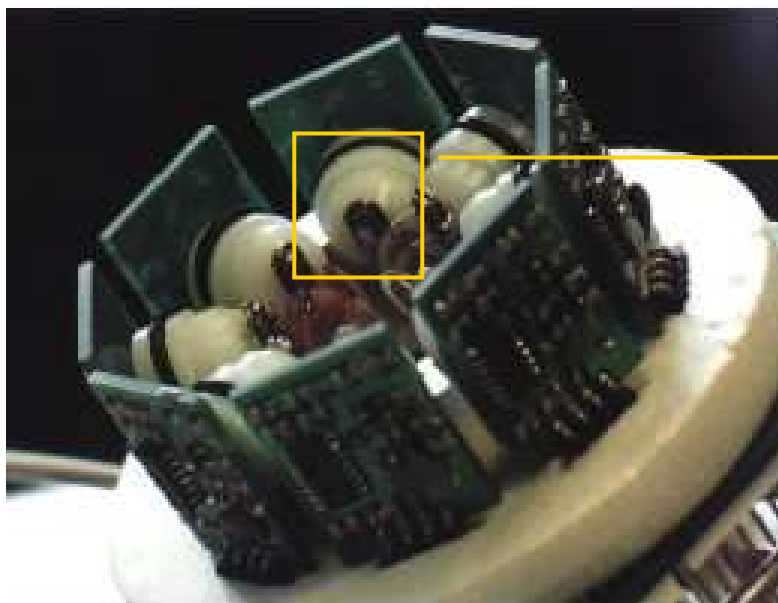
- Enzimas: Antígeno anticuerpo (candida albicans)





# Redes de sensores QCM basados en porfirinas

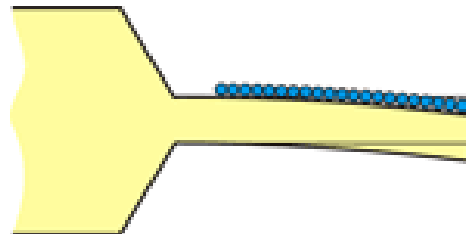
- Cyranose (Tor Vergata. Roma)





# Sensores Microelectromecánicos (MEMs)

- Sensores másicos miniaturizados realizados sobre silicio
  - Microcantilevers recubiertos de material sensible



surface stress

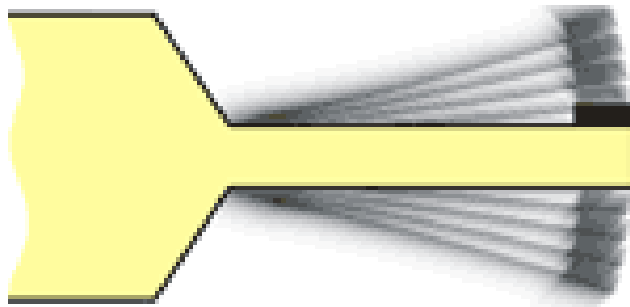
- Dos tipos
  - Cantilevers como microbalanzas
  - Cantilevers químicos



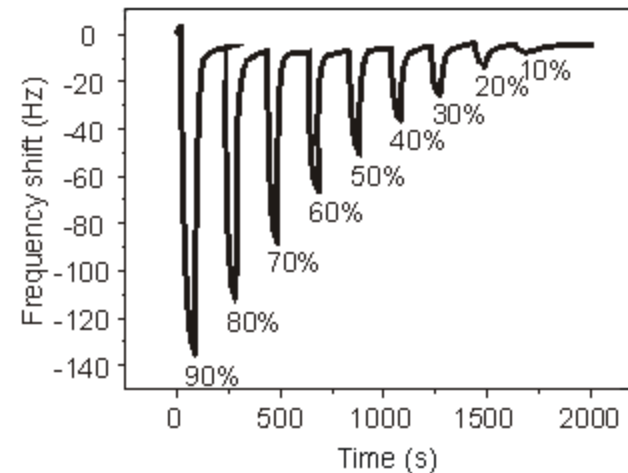


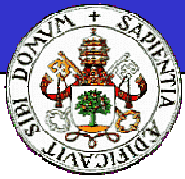
## Cantilevers como microbalanzas

- La frecuencia de resonancia de cada cantilever varía al absorber sustancias químicas
  - El cambio de masa puede determinarse a partir del shift de la frecuencia de resonancia (1 picogramo/Hertz aprox)



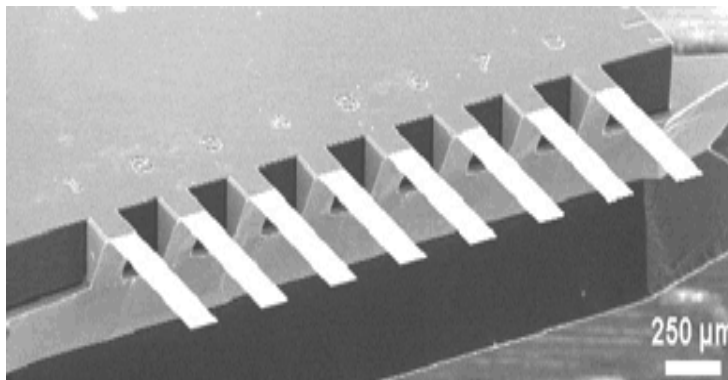
microbalance



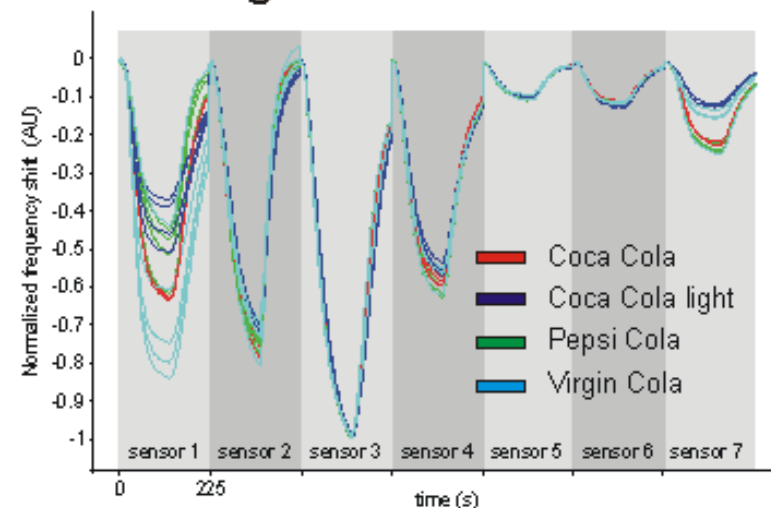


# Red de sensores MEMs poliméricos

- Respuesta de una red de 8 microsensores poliméricos a distintos tipos de colas (tratamiento de datos es capaz de distinguirlas)

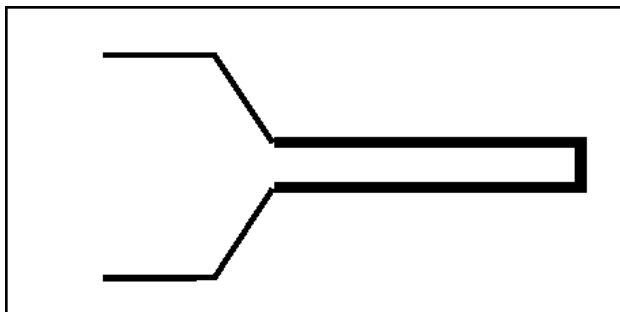


Training set for the Neural Net





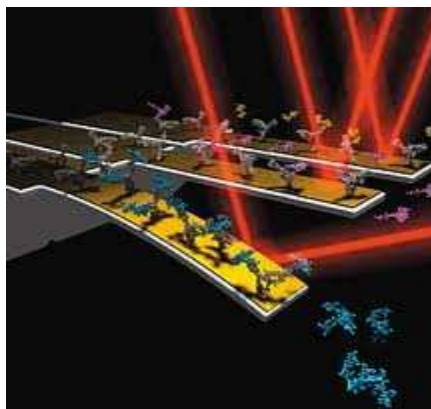
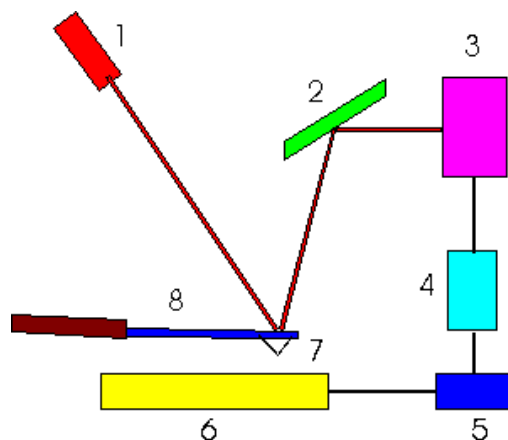
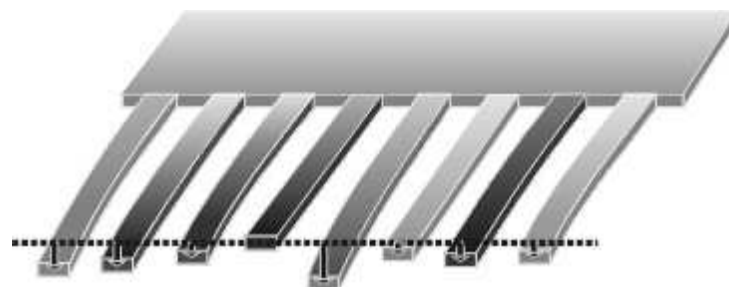
## Cantilevers químicos



surface stress

Redes de cantilevers: Cada cantilever se recubre de un material diferente

Cuando las moléculas se absorben en la superficie del cantilever, hay un stress que hace que el cantilever se curve.

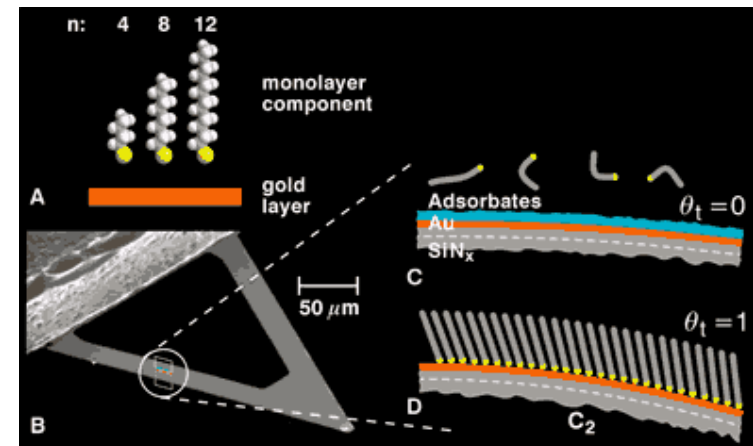
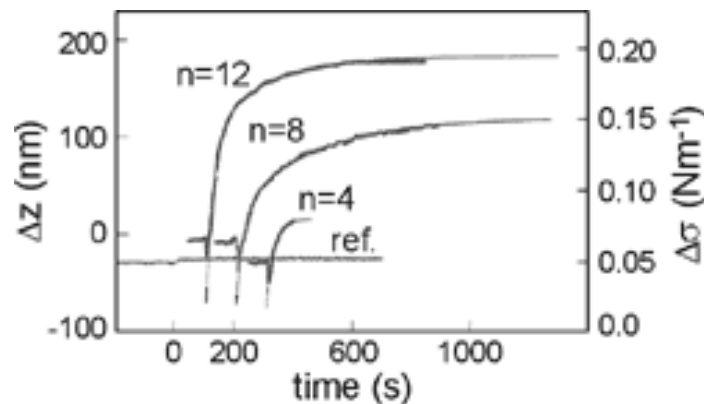


Detección: Utiliza los principios del AFM para medir la deflexión del cantilever

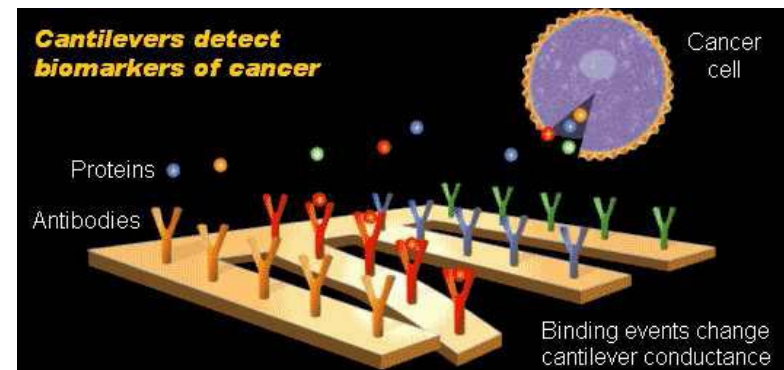


# Detección de alquiltioles mediante cantilevers quimicos

Alquiltioles se unen al Au. Cuanto mayor es la longitud del alquiltiol, mayor es la curvatura del cantilever



- Especialmente indicado para la detección de biomoléculas con sensibilidad pg/hertz





# Índice

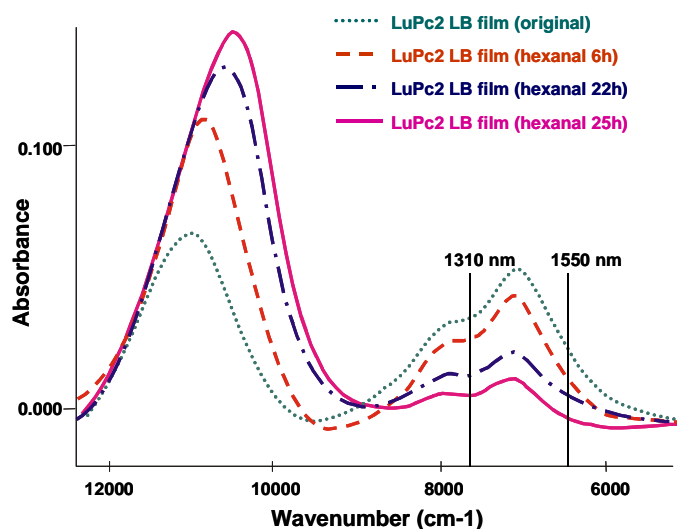
---

- 1. Introducción
  - Sensores físicos y químicos
  - Selectividad
  - Preparación de sensores
- 2. Tipos de sensores químicos
  - 2.1. Sensores resistivos
    - Óxidos inorgánicos
    - Materiales orgánicos
  - 2.2. Sensores másicos ó gravimétricos
  - 2.3. Sensores ópticos
  - 2.4. Sensores electroquímicos
    - Potenciométricos
    - Amperométricos
    - Voltamperométricos

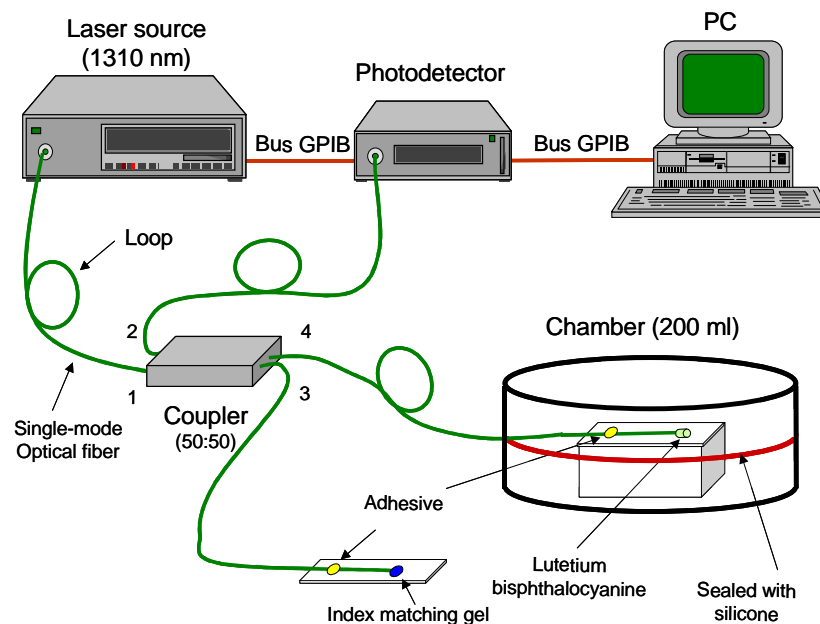


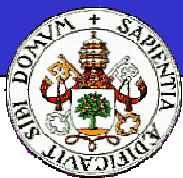
## Sensores ópticos basados en cambios de absorbancia

- Películas de bisftalocianinas cambian su espectro en el UV-Vis-Nir Al ser expuestas a VOCs
- Pueden depositarse sobre una fibra óptica mediante Langmuir-Schaeffer



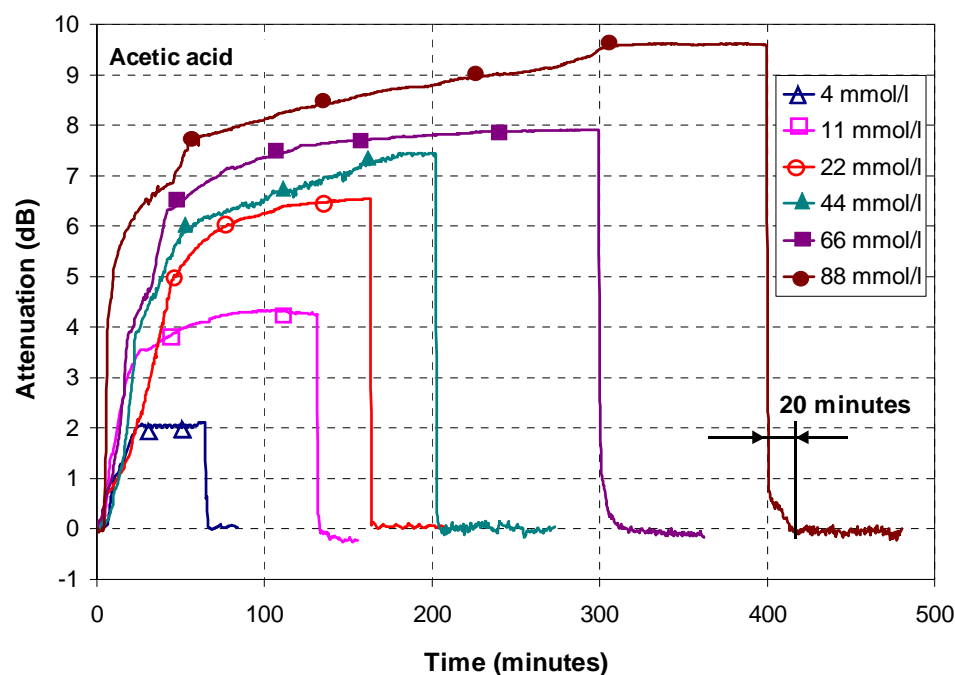
LB film de LuPc<sub>2</sub> (20 monocapas) expuesta a acético

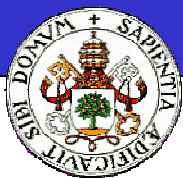




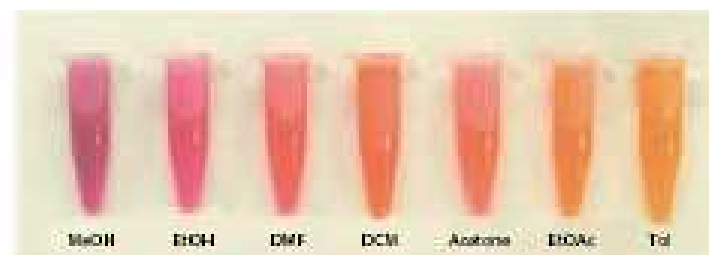
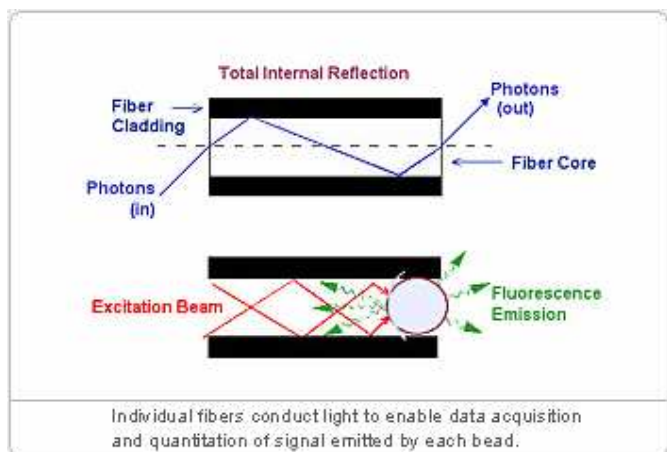
## Ejemplo de respuesta de un sensor óptico

- Respuesta de un sensor de  $\text{LuPc}_2$  a ácido acético. La longitud de onda es  $\lambda = 1.310 \text{ nm}$



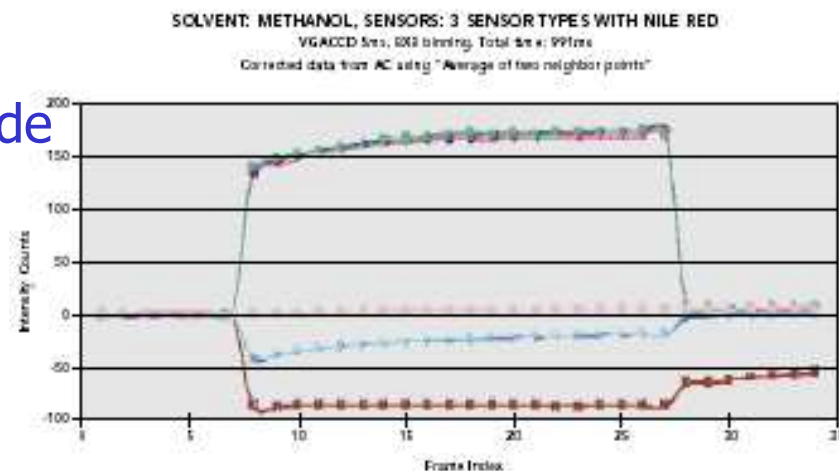


## Sensores basados en cambios de fluorescencia

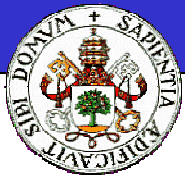


Nile Red is shown above in a series of solvents organized in order of decreasing polarity.

- Respuesta de una red de sensores a metanol. Illumia USA

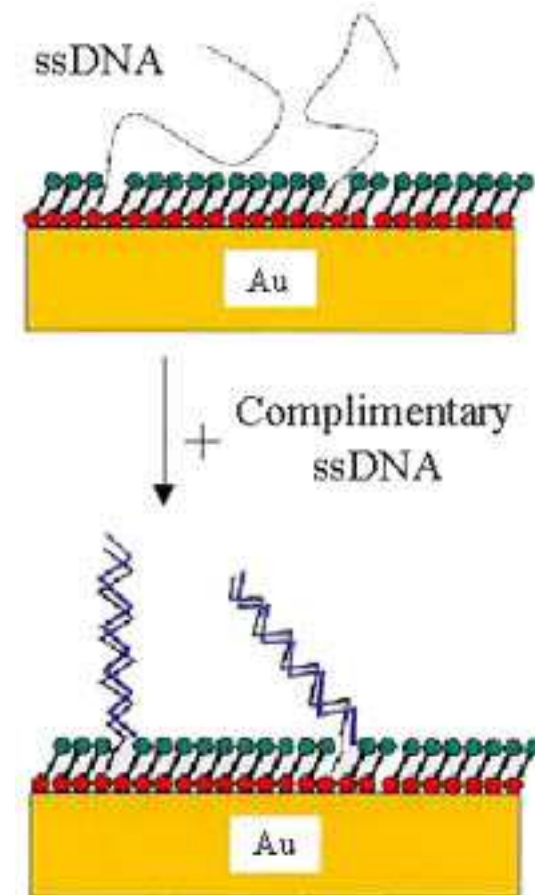






# Genechips: Detección de ADN

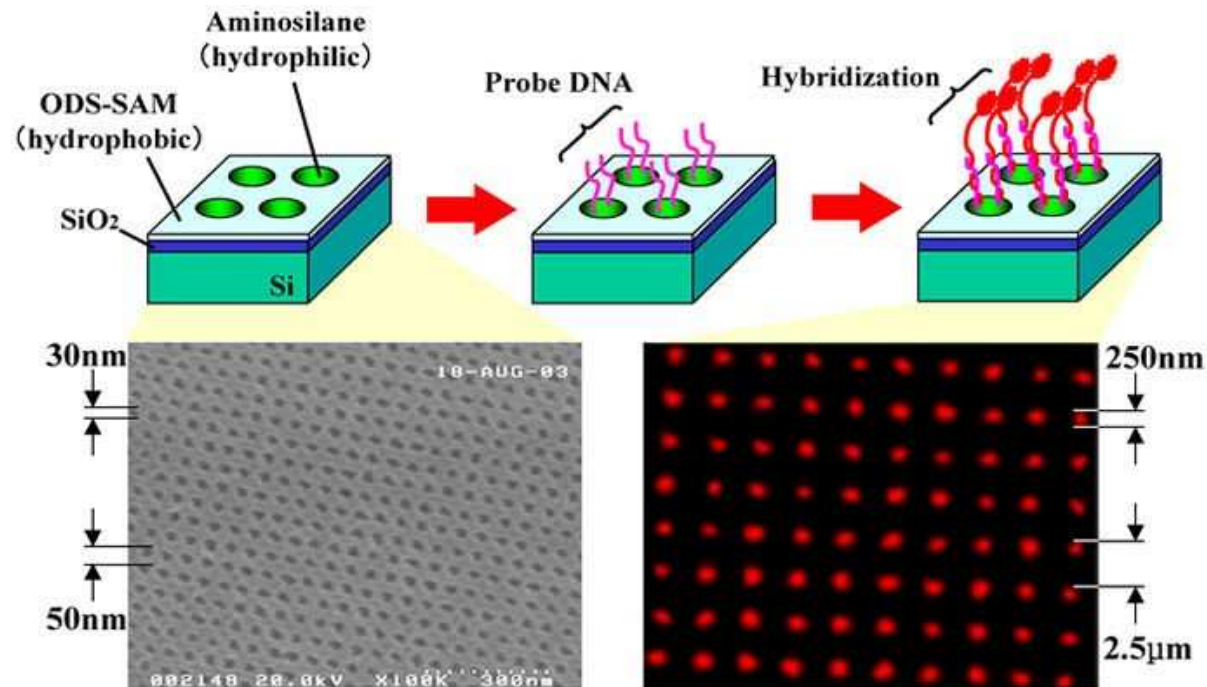
- Detección de ADN
  - A self-assembled monolayer of single stranded DNA (ssDNA) will selectively hybridize with its complementary strand. This is the principle behind modern day gene chips.





# Genechips

- Obtener zonas hidrofóbicas e hidrofílicas sobre las que se deposita selectivamente la SAM de ADN



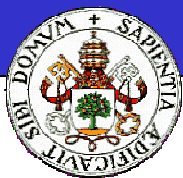
Detección mediante fluorescencia



# Índice

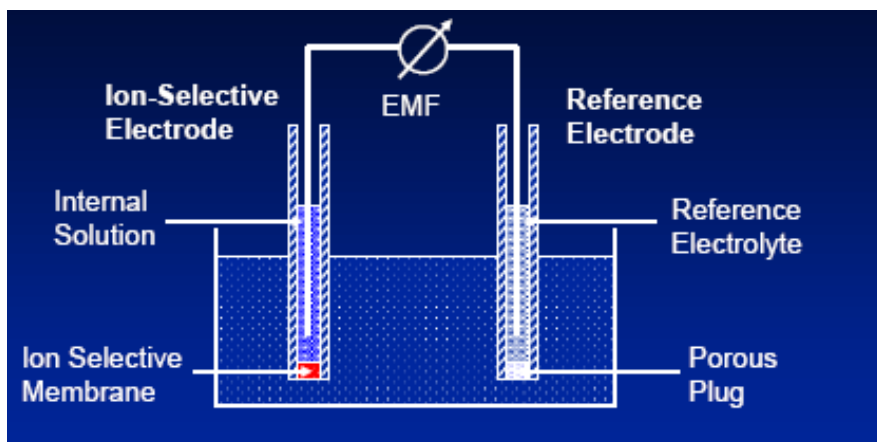
---

- 1. Introducción
  - Sensores físicos y químicos
  - Selectividad
  - Preparación de sensores
- 2. Tipos de sensores químicos
  - 2.1. Sensores resistivos
    - Óxidos inorgánicos
    - Materiales orgánicos
  - 2.2. Sensores másicos ó gravimétricos
  - 2.3. Sensores ópticos
  - 2.4. Sensores electroquímicos
    - Potenciométricos
    - Amperométricos
    - Voltamperométricos



# Sensores potenciométricos

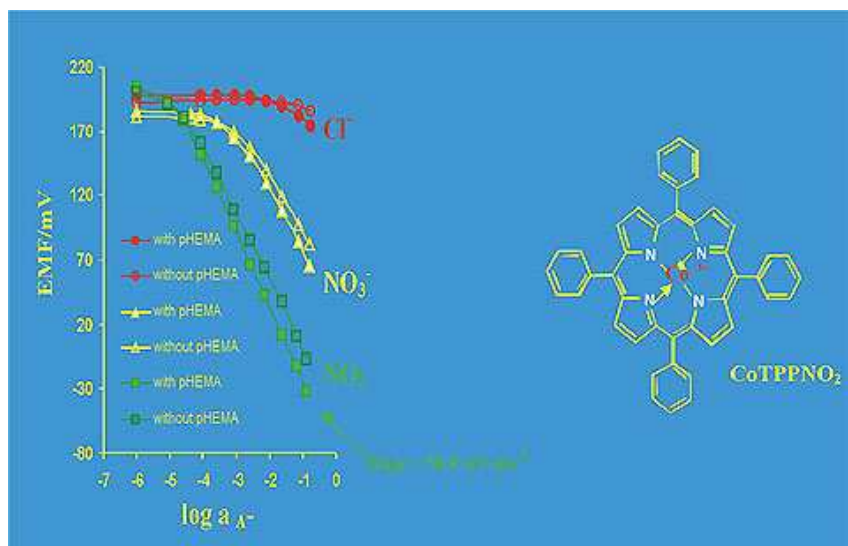
- **Electrodos de ión selectivo (ISE)**
  - Membrana permeable a cierto tipo de iones
  - Iones cruzan la membrana
    - Creación de un potencial de membrana
    - Potencial es proporcional a la concentración de iones
- **Variedad de materiales de membrana**
  - Polímeros con ionóforos inmovilizados
  - Geles con enzimas inmovilizadas



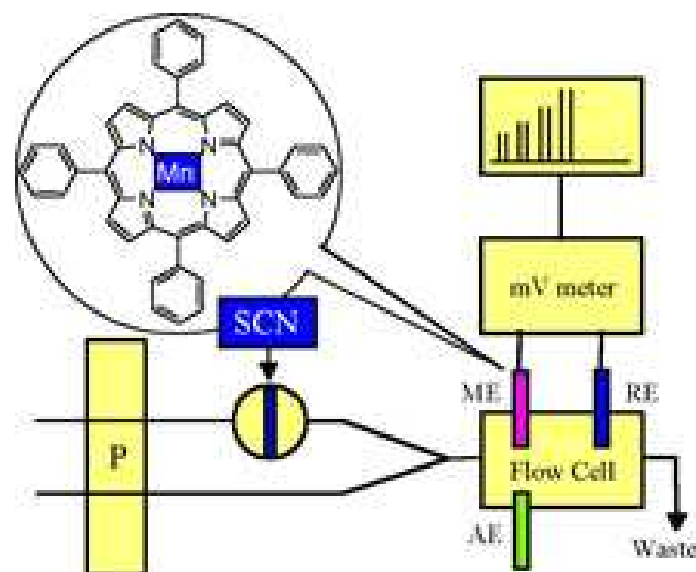


# Membranas modificadas con porfirinas

- Porfirinas coordinan una variedad de aniones
- Pueden detectar aniones "selectivamente"



Curvas de calibración de una membrana de poliuretano con tetrafenil porfirina de Co como sensor de aniones



- Redes de sensores basados en diferentes porfirinas
- Sistema de inyección de flujo

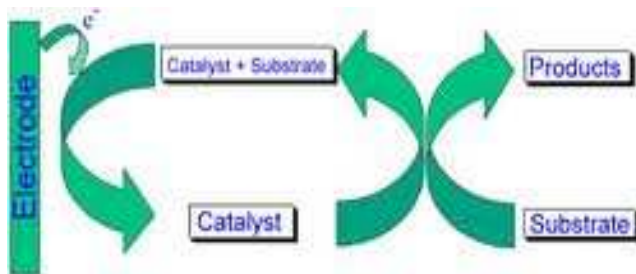
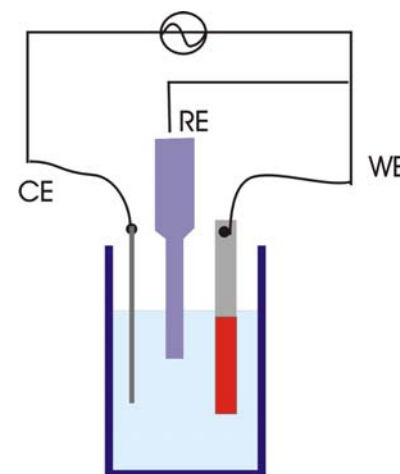


# Sensores amperométricos

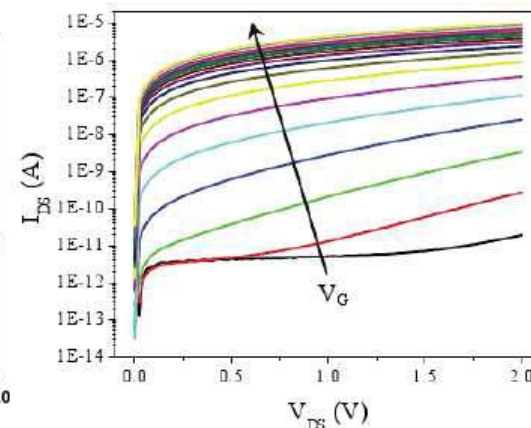
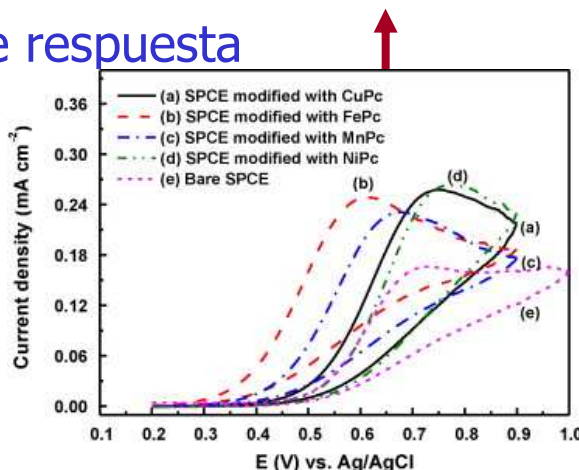
- Sistema de tres electrodos
- WE: químicamente modificado
  - Ftalocianinas, nanotubos, etc.

## Detección de especies electroactivas

- Efecto electrocatalítico
  - Menores potenciales de oxidación
  - Mayor intensidad de respuesta



## Selectividad parcial



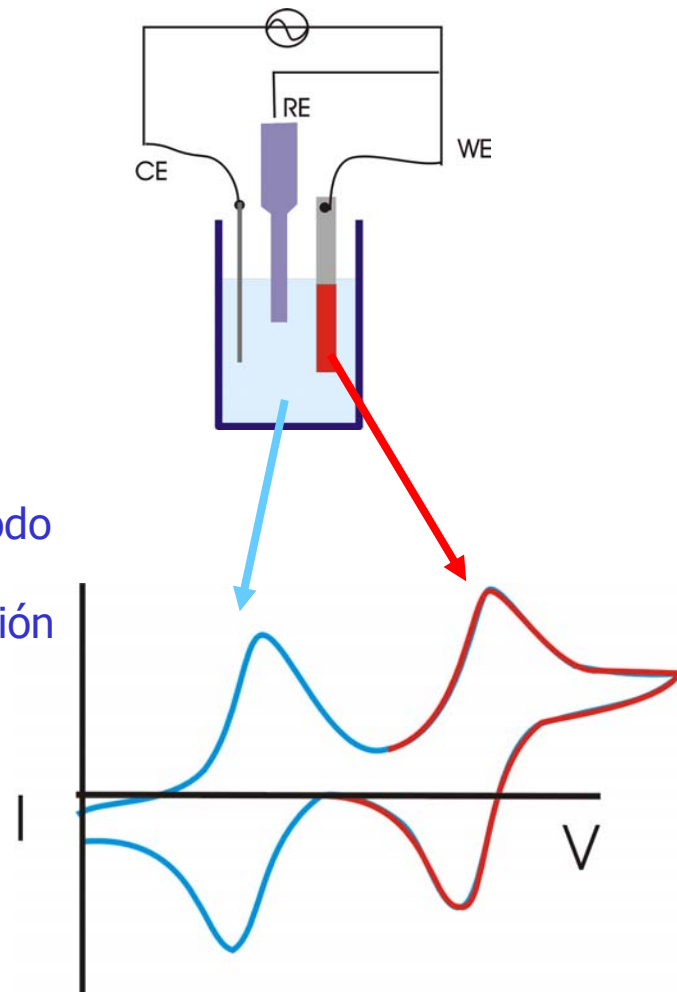


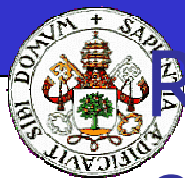
# Desarrollo de un nuevo concepto de sensor voltamétrico

## ● Electroodos voltamétricos modificados

- Respuesta material electródico
- Respuesta electroquímica de la disolución
- Interacciones
  - Difusión de iones para mantener la electroneutralidad
  - Efecto electrocatalítico del material del electrodo
    - Disminución de potencial de oxidación
  - Propiedades oxidantes/redctoras de la disolución
    - Modificación potenciales de ox/red de la Pc

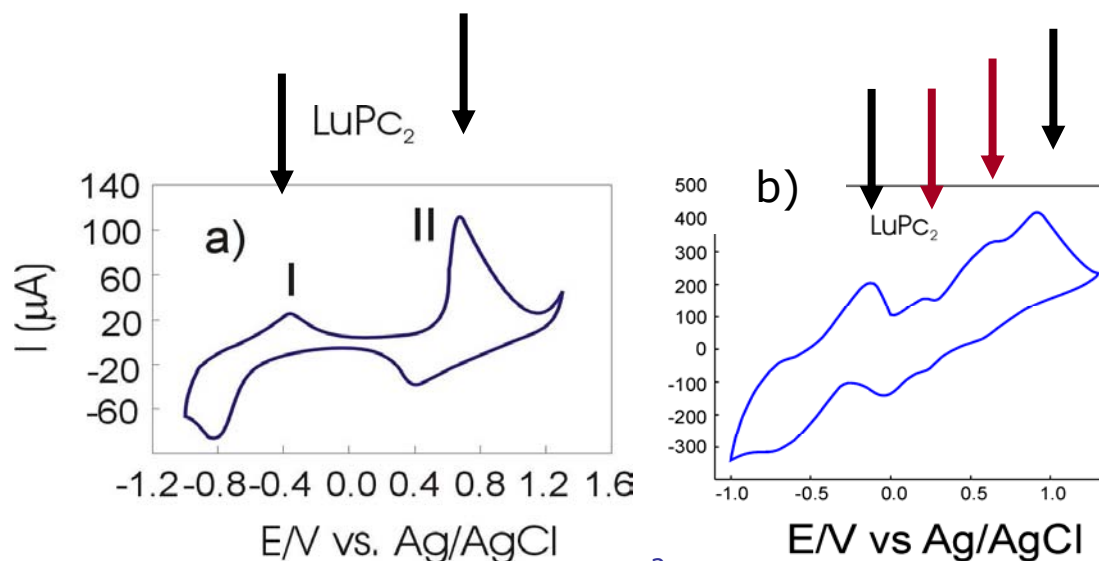
Especificidad





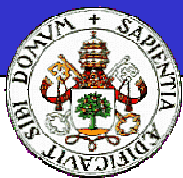
# Respuesta frente a disoluciones electroactivas

- Películas LB en presencia de disoluciones con sistemas redox
  - Procesos redox asociados a las ftalocianinas y a los antioxidantes
  - Antioxidantes dificultan la oxidación de las ftalocianinas



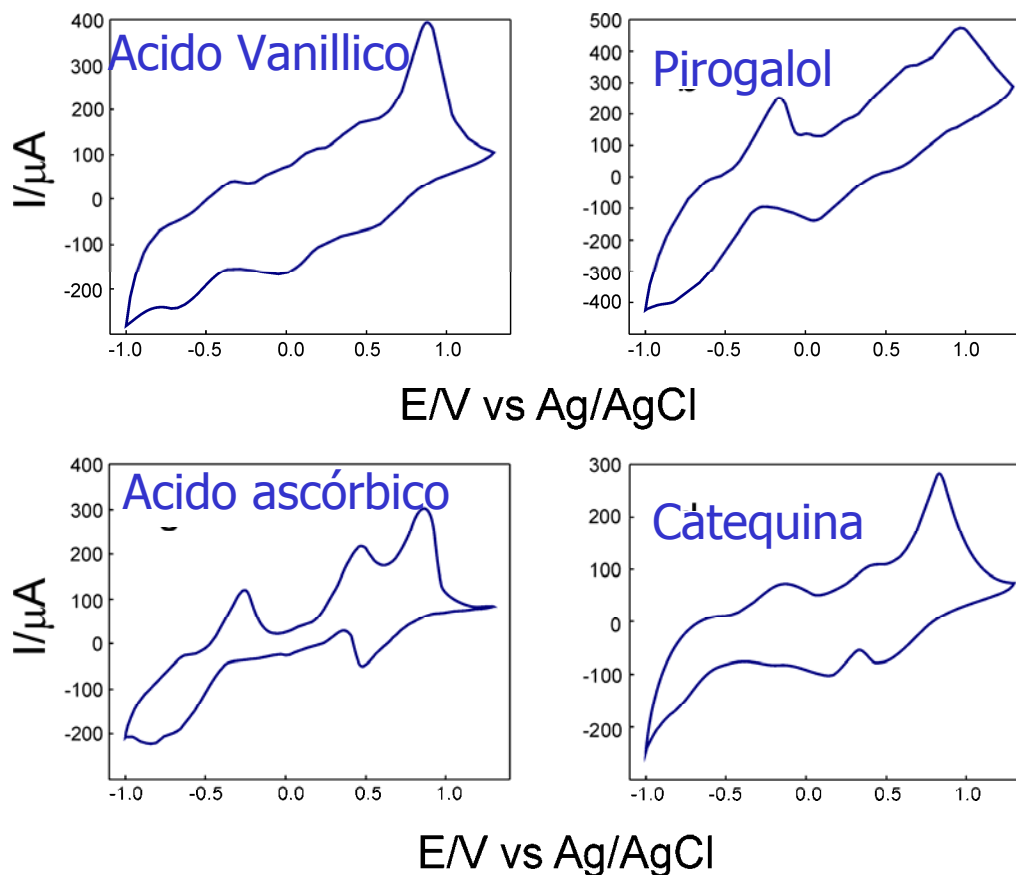
Voltametría cíclica de un LB de LuPc<sub>2</sub> en (a) KCl 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> y (b) pirogalol 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>  
Velocidad de barrido 0.1Vs<sup>-1</sup>.

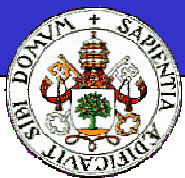




## Selectividad del electrodo de $\text{LuPc}_2$

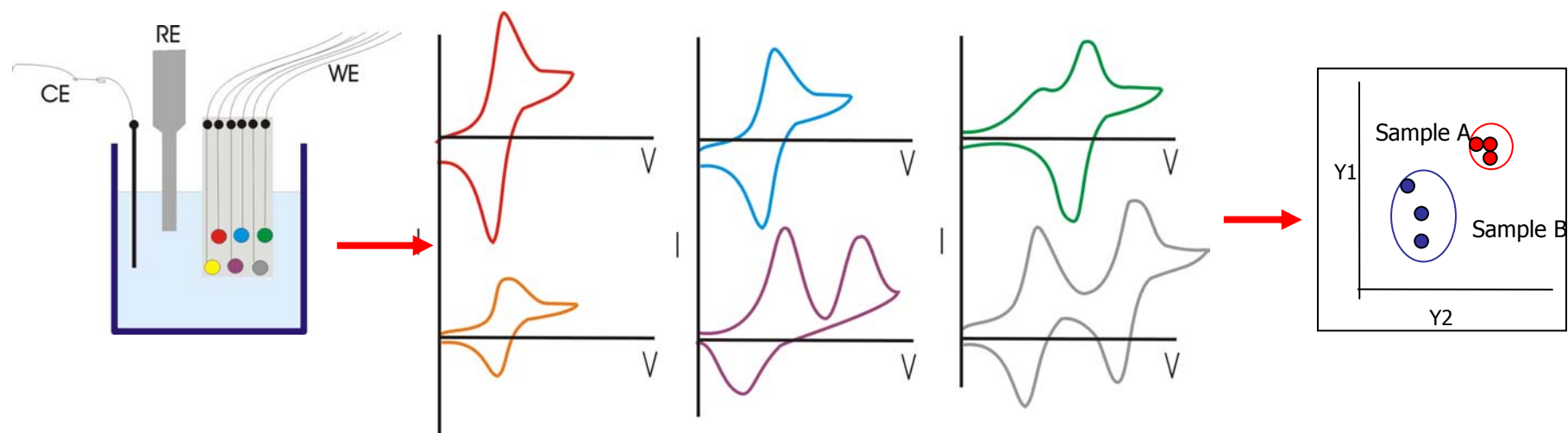
Voltametría cíclica de un electrodo LB de  $\text{GdPc}_2$  en  $\text{KCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} + 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de antioxidante





## Redes de sensores voltamétricos

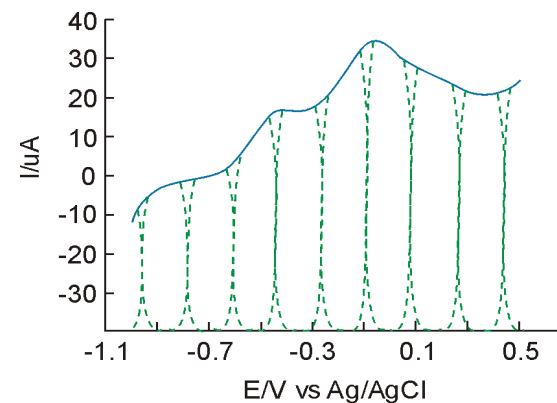
Ricas respuestas voltamétricas: mejor selectividad cruzada





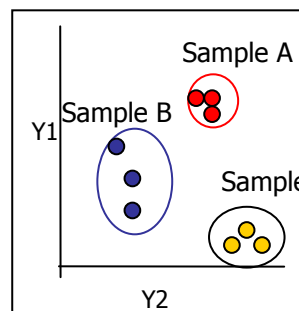
# Tratamiento de datos

- Reducir el número de variables  
funciones kernel



- Análisis de Componentes Principales (PCA)

Preprocesado  
de la señal.  
Normalización



Clasificación  
PLS-DA  
SIMCA

Discriminación

Anal. Componentes  
Principales (PCA)



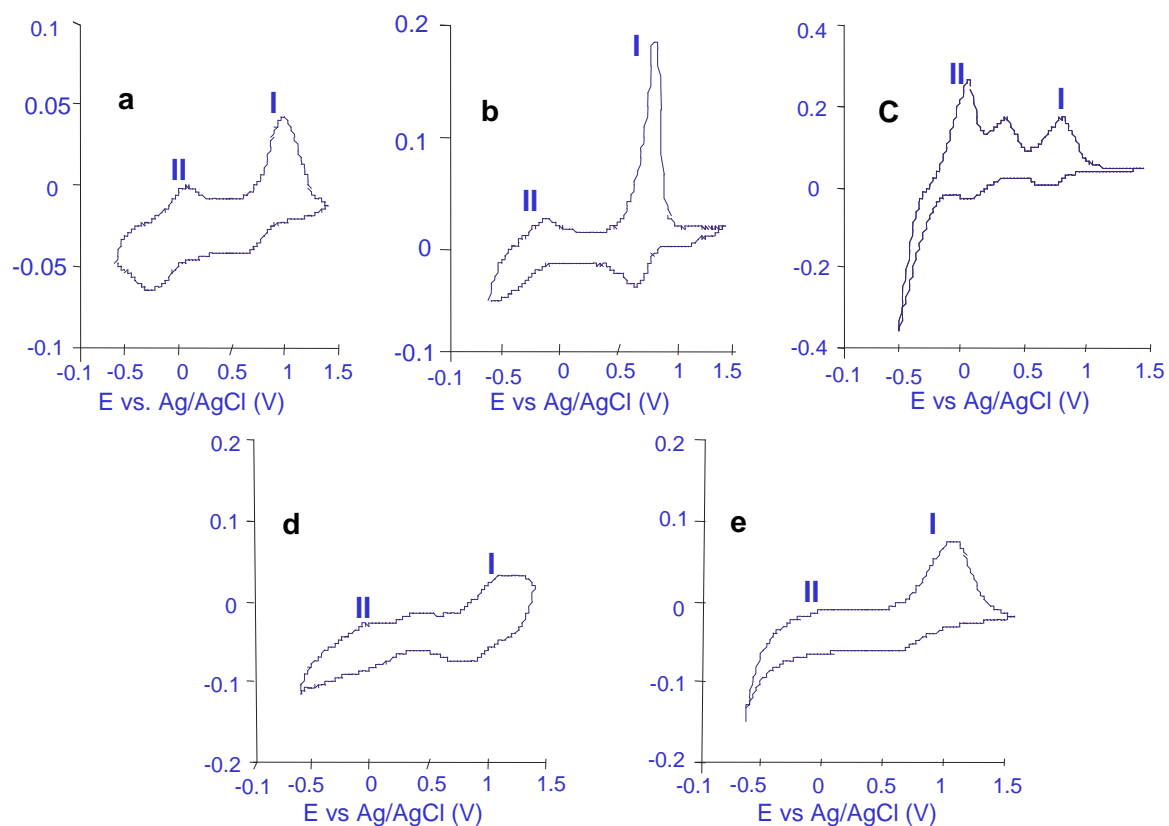
# Capacidad de discriminación de la lengua electrónica

---

- Muestras analizadas: 5 soluciones patrón de sabores básicos. Disoluciones 0.1 M de
  - KCl                                  salado
  - Quinina                              amargo
  - Acido cítrico                        ácido
  - Glucosa                                dulce
  - Acido glutámico                  "umami"



# Respuesta de un sensor de $\text{LuPc}_2$ frente a sabores básicos



(a) KCl: salado,

(b)  $\text{MgCl}_2$ : amargo

(c) Acido cítrico: ácido

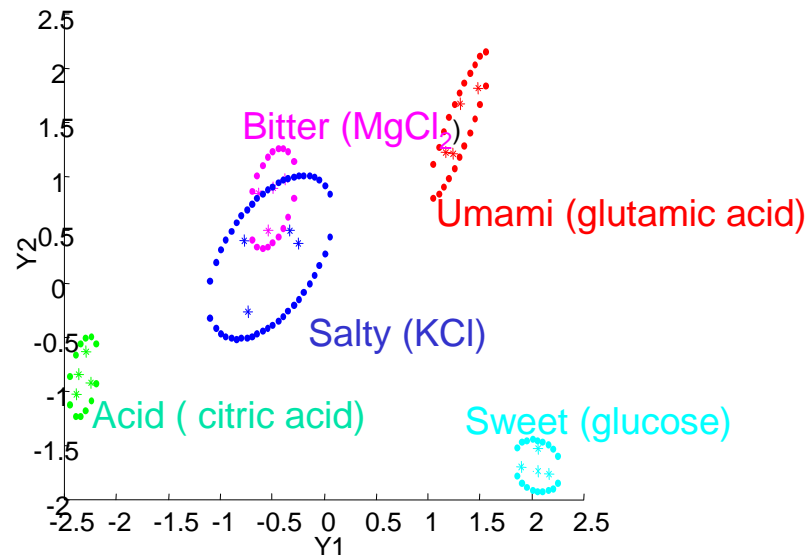
(d) Glucosa: dulce

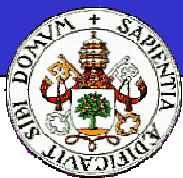
(e) glutamato: umami



# Evaluación de la capacidad de discriminación frente a sabores básicos

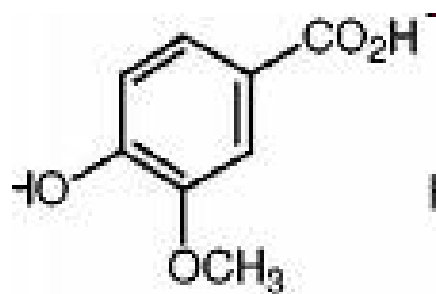
- Análisis de componentes principales permite discriminar las disoluciones de sabores básicos
  - Similitud entre  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{KCl}$
  - Límite de detección  $10^{-4}\text{M}$
  - Coeficiente de variación  $<5\%$





# Antioxidantes analizados

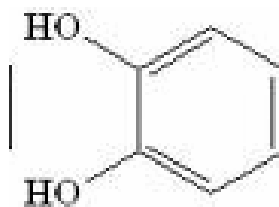
- El estudio se ha extendido a otros antioxidantes: 5 derivados fenólicos incluyendo mono-di- y trifenoles



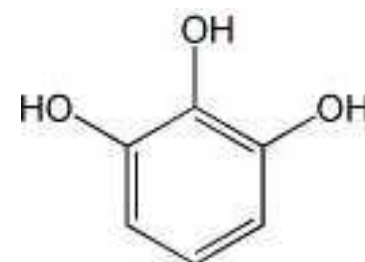
Vanillic acid



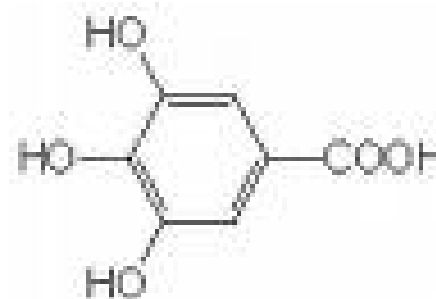
Caffeic acid



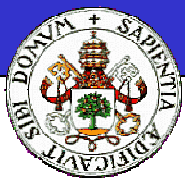
Catechol



Pyrogallol

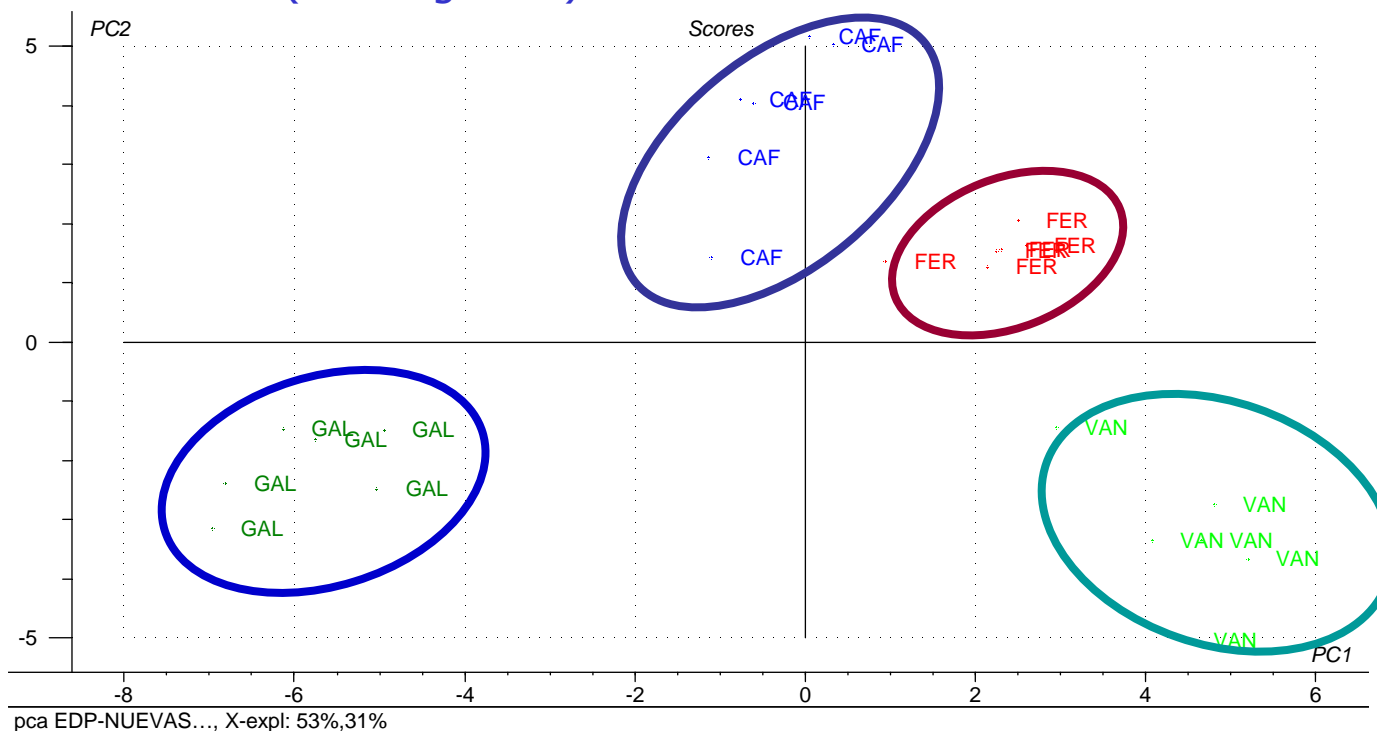


Gallic acid

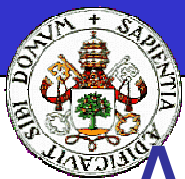


# Capacidad de discriminación de la red

- **Análisis de Componentes Principales: Scores plot**
  - Difenoles (PC2 positivas)
  - Monofenoles (PC2 negativas)







# Análisis de mezclas complejas

- Vinos: Mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos
- Iones:
  - Especies que afectan al pH
    - Ácido acético, ácido tánico, ácido tartárico, ácido málico, ácido vanílico, etc.
  - Otros compuestos iónicos
    - i.e. NaCl, etc.
- Componentes con reactividad redox
  - Antioxidantes (i.e. polifenoles)
  - $\text{SO}_2$
  - Azúcares, etc

Sensores voltamétricos modificados con ftalocianinas pueden proporcionar información sobre las características de los vinos

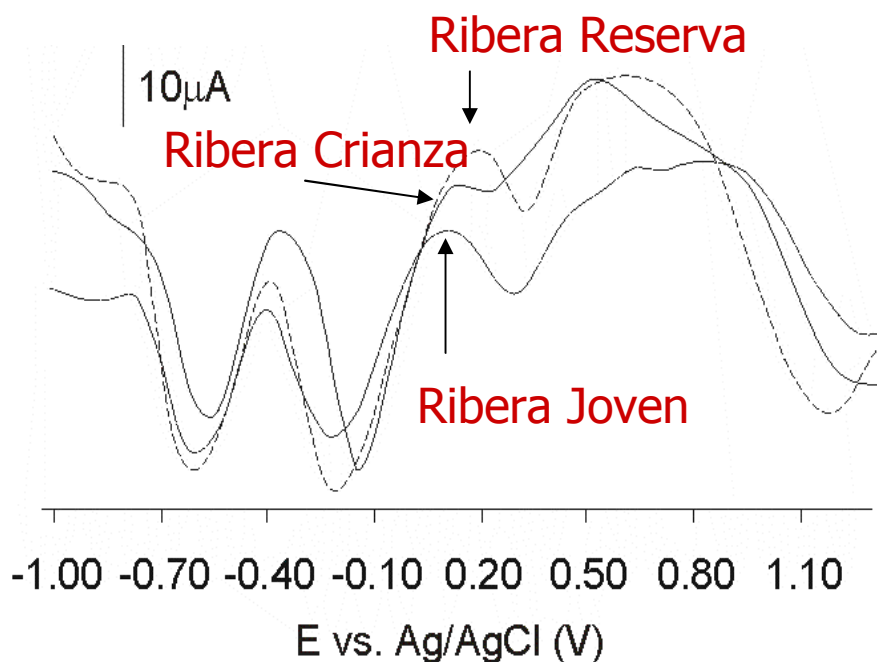




# Respuesta a vinos con diferentes características organolépticas

## ● Respuesta electroquímica compleja

- material electródico
- compuestos electroactivos del vino (polifenoles), iones



● Electrodo de LuPc<sub>2</sub> en 3 vinos en diferentes estados de crianza

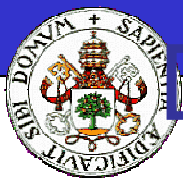
- Joven
- Crianza (6 meses barrica)
- Reserva (12 meses barrica)



# Aplicaciones

- Colaboración con las Estaciones Enológicas de Castilla y León y Rioja
  - Vinos elaborados para esta investigación
  - Análisis químico y panel de cata
  
- Evaluación de vinos a diferentes niveles
  - Seguimiento de la elaboración
  - Variedad de uva
  - Tipo de madera de la barrica
  - Influencia de las levaduras
  - Adulteraciones





Grupo de sensores. Universidad de Valladolid. España

# Discriminación del tipo de barrica y del tiempo de crianza

## Crianza: 3 meses

Ref	Barrica	Procedencia	Nivel de tostado
B1	Oak	<i>Americano</i>	Medio
B2	Oak	<i>Allier</i>	Medio-alto
B3	Oak	<i>Nevers</i>	Medio
B4	Oak	<i>Dorean</i>	Medio
B5	Oak	<i>Allier</i>	Medio
B6	Oak	<i>Dorean</i>	Medio-alto
B7	Oak	<i>Nevers</i>	Fuerte
B8	Oak	<i>Lituano</i>	Medio
B9	Oak	<i>Lituano</i>	Medio-alto

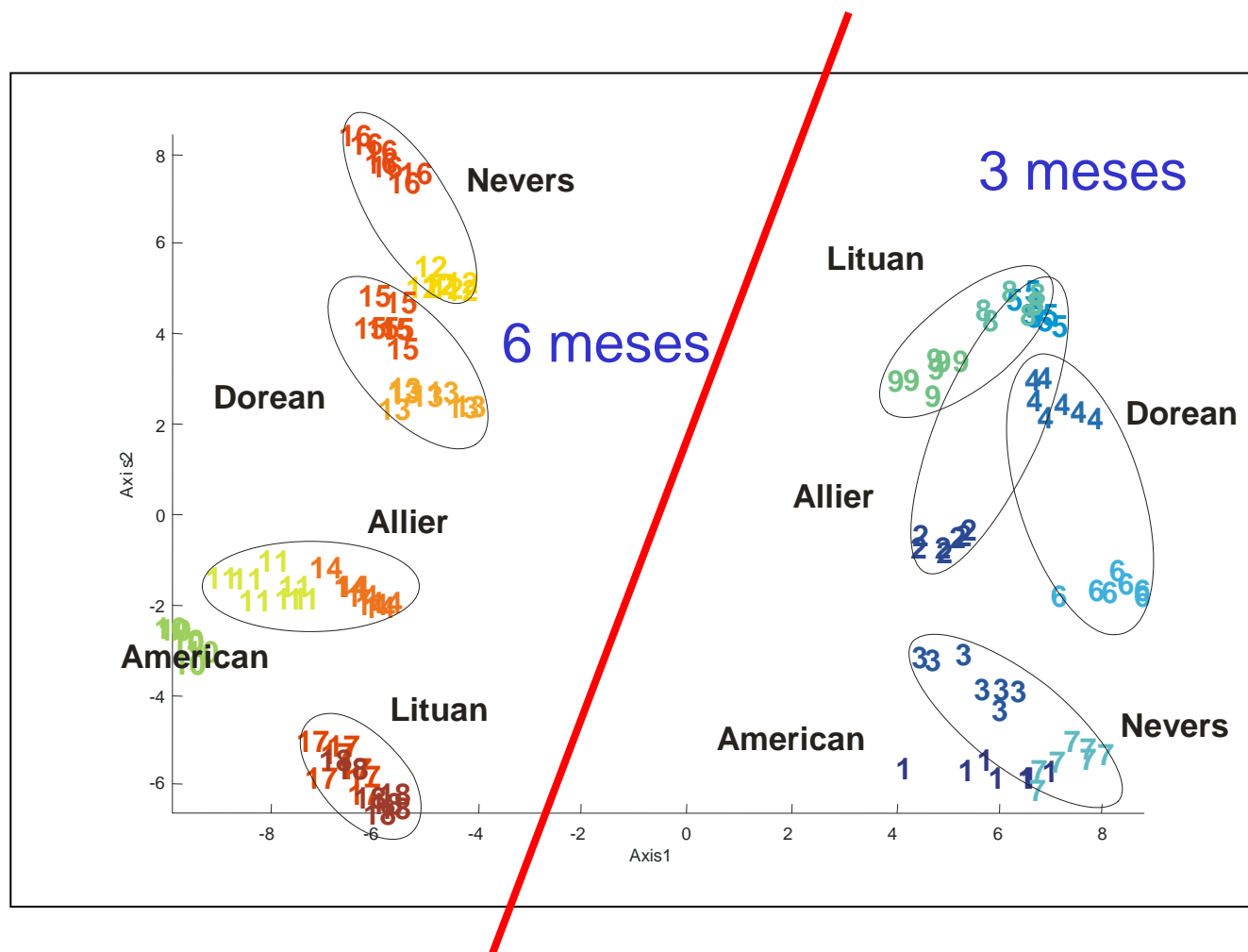
## Crianza: 6 meses

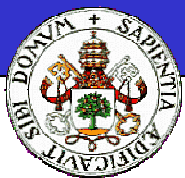
Ref	Barrica	Procedencia	Nivel de tostado
B10	Oak	<i>Americano</i>	Medio
B11	Oak	<i>Allier</i>	Medio-alto
B12	Oak	<i>Nevers</i>	Medio
B13	Oak	<i>Dorean</i>	Medio
B14	Oak	<i>Allier</i>	Medio
B15	Oak	<i>Dorean</i>	Medio-alto
B16	Oak	<i>Nevers</i>	Fuerte
B17	Oak	<i>Lituano</i>	Medio
B18	Oak	<i>Lituano</i>	Medio-alto



Grupo de sensores. Universidad de Valladolid. España

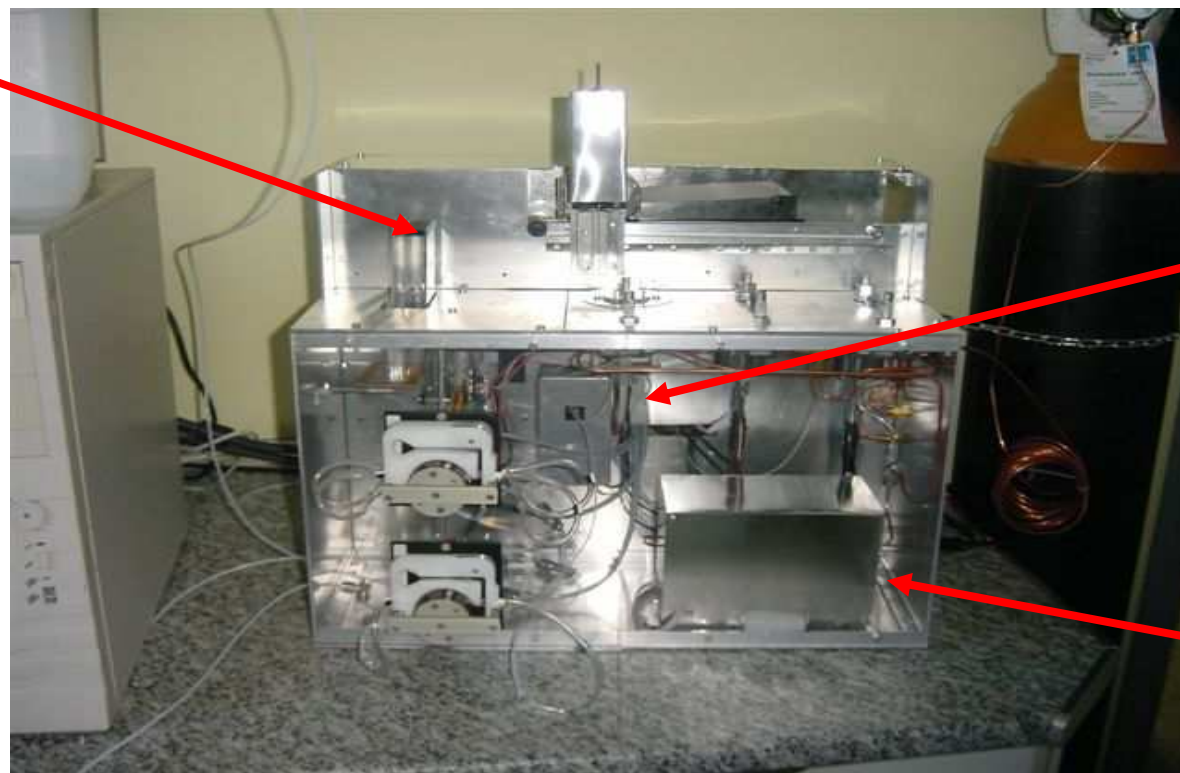
# Discriminación del tipo de barrica y del tiempo de crianza





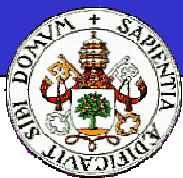
## Prototipo panel de cata electrónico

sabor



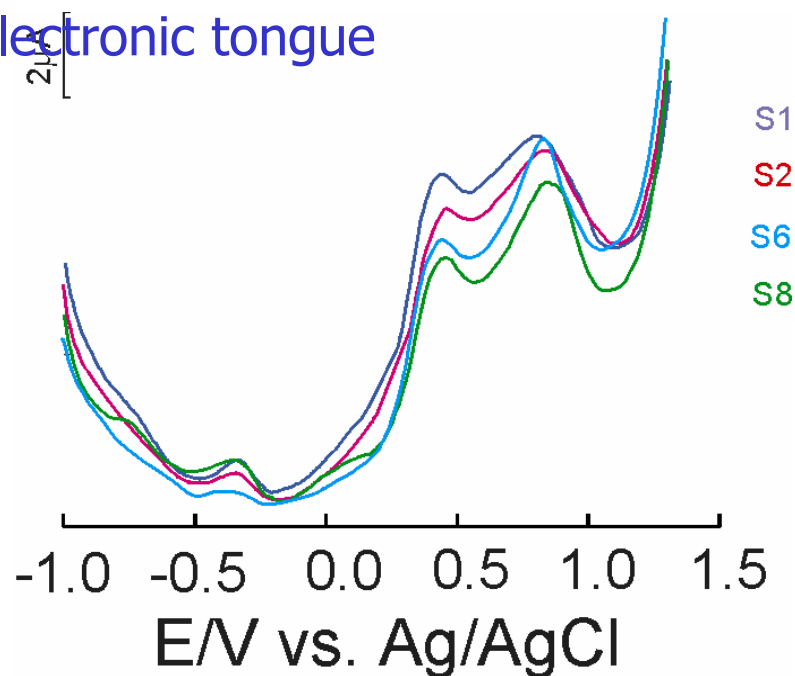
color

olor

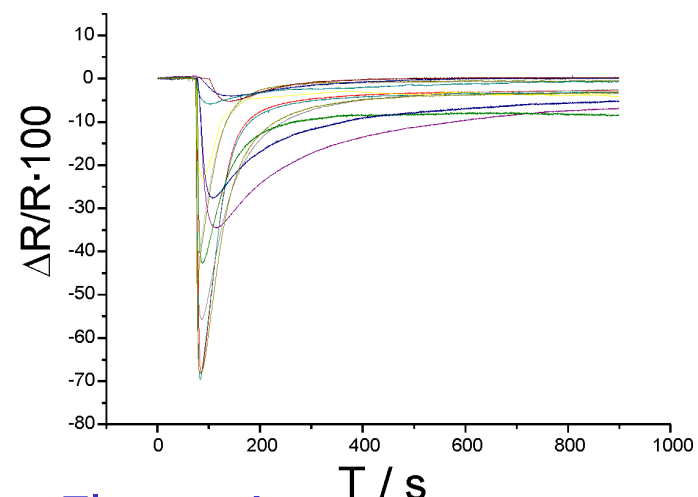


# Panel de cata electrónico

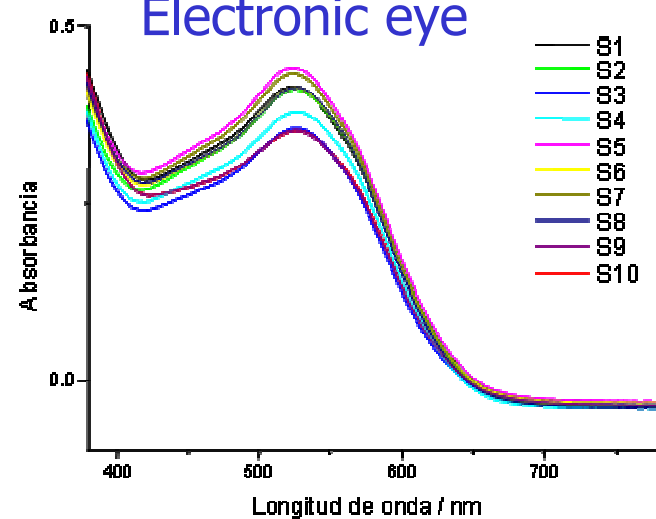
Electronic tongue

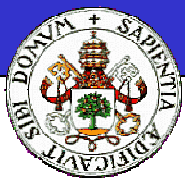


Electronic nose

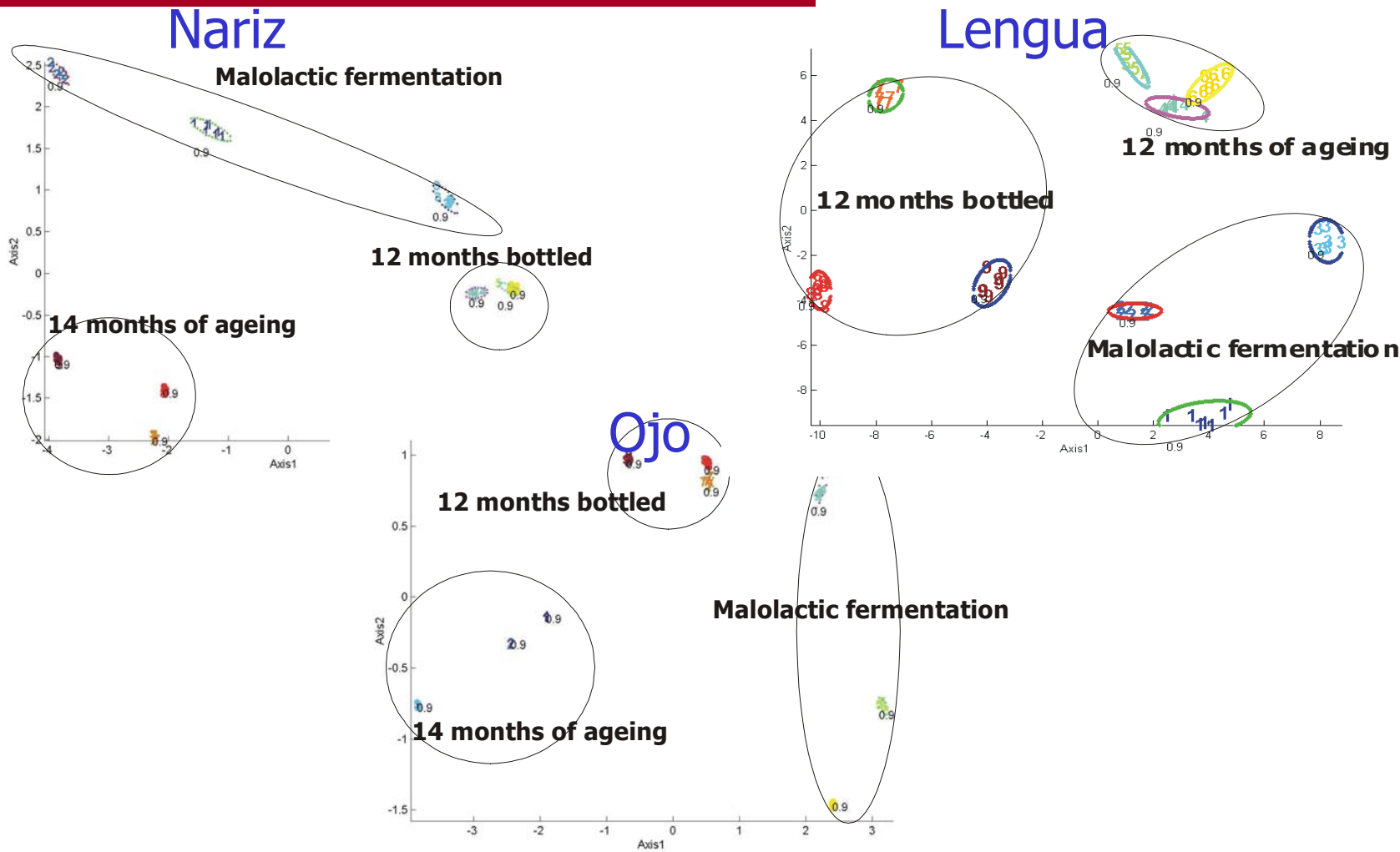


Electronic eye





# Análisis etapas de elaboración



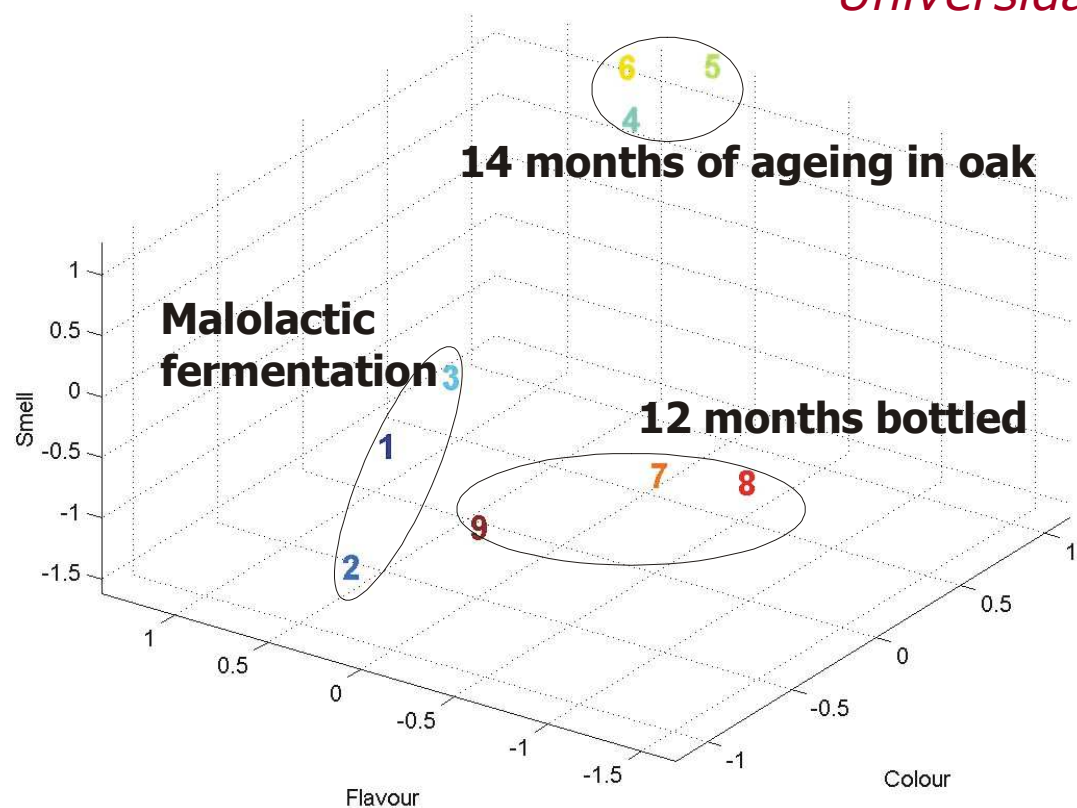
*Analytica. Chimica Acta, 563, 229-237 (2006)*





## Analisis de vinos en distintas etapas de elaboración: nariz+lengua+ojo

*Colaboración con  
Universidad de Texas (USA)*





# Conclusiones

---

- Variedad de sensores basados en distintos métodos de transducción
- Los materiales moleculares permiten obtener variedad de sensores con selectividades cruzadas
- Futuro
  - Nanotecnología
  - Grandes desarrollos en el campo de los biosensores



Grupo de Sensores. Universidad de Valladolid. España

# Gracias por vuestra atención

